WACHSTUMSGESCHWINDIGKEIT UND WACHSTUMSFORM VON KRISTALLEN

UNTERSUCHUNGEN AN HEXAMETHYLENTETRAMIN UND ARSENOLITH BEI DER KONDENSATION AUS DEM DAMPF

I N A U G U R A L -
D I S S E R T A T I O N

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von
Hansjörg Heyer
aus Berlin

1962

Druck:

Ernst - Reuter - Gesellschaft
der Förderer und Freunde der Freien Universität e.V.

Dissertations - Druckstelle

Berlin-Dahlem, [illegible]. Tel.: 76 52 61, App. 668

WACHSTUMSGESCHWINDIGKEIT UND WACHSTUMSFORM VON KRISTALLEN

UNTERSUCHUNGEN AN HEXAMETHYLENTETRAMIN UND ARSENOLITH BEI DER KONDENSATION AUS DEM DAMPF

I N A U G U R A L -
D I S S E R T A T I O N

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von
Hansjörg Heyer
aus Berlin

1. Berichter: Prof. Dr. I.N.Stranski

2. Berichter: Prof. Dr. K.J.Vetter

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 26.2.1962

Tag der Promotion: 19. DEZ. 1962

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 5

Teil A Zur Wachstumsgeschwindigkeit

I. Theorie der Wachstumsgeschwindigkeit

1) Allgemeine Bemerkungen 13
2) Wachstumsgeschwindigkeit des Idealkristalles 15
3) Wachstumsgeschwindigkeit des Realkristalles 16
4) Berücksichtigung weiterer Faktoren 21

II. Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit (Literatur-Übersicht)

1) Untersuchungen aus dem Dampf 26
2) Untersuchungen aus der Schmelze und aus der Lösung 32

III. Messungen an Urotropin- und Arsenolith-Kristallen

1) Experimentelle Angaben 34
a) Zur Auswahl der Versuchssubstanzen 34
b) Herstellung der Versuchsröhrchen 34
c) Apparatur 36
d) Versuchsdurchführung und Auswertung 38
2) Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit bei konstanter Übersättigung 39
a) Ergebnisse beim Urotropin 39
b) Ergebnisse beim Arsenolith 45
3) Die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Übersättigung 48
a) Ergebnisse beim Urotropin 51
b) Ergebnisse beim Arsenolith 53

IV. Diskussion der gemessenen Wachstumsgeschwindigkeiten

1) Ungestörtes und gestörtes Wachstum 55
2) Quantitativer Vergleich mit der Theorie 60
3) Einfluß von Fremdstoffen 63
4) Der Kondensationskoeffizient 65
5) Abhängigkeit von α von der Temperatur 70

Teil B Zur Wachstumsform

V. Theoretische Bemerkungen über Gleichgewichts- und Wachstumsformen

1) Die Gleichgewichtsform 75
2) Die Wachstumsform 79

VI. Beobachtung zur Wachstumsform

1) Ergebnisse beim Urotropin 81
2) Ergebnisse beim Arsenolith 84

VII. Diskussion der beobachteten Wachstumsformen

1) Vergleich zwischen Wachstums- und Gleichgewichtsformen 86
2) Änderung der Wachstumsform während des Versuchs 90

Anhang

VIII. Angaben zur Herstellung von Arsenolith-Versuchsröhrchen

1) Herstellungsgang 93
2) Beobachtung eines gespinstartigen Rückstandes 94

IX. Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeiten

1) Berechnung beim Urotropin 97
2) Berechnung beim Arsenolith 100

X. Zur Deutung der beobachteten Änderungen der Wachstumsform

1) Versetzungsdichte und gestörtes Wachstum 102
2) Zur Änderung der Wachstumsform 104

Zusammenfassung 107

Zusammenstellung der benutzten Symbole 109

Literaturverzeichnis 112

Einleitung

Beim Kristallwachstum sind zwei Fragen von besonderem Interesse: Die nach der Begrenzung des wachsenden Kristalles und die nach dem Wachstumsmechanismus.

Die charakteristische Wachstumsform eines Kristalles ist ein Polyeder mit wenigen Flächenarten. Nur gelegentlich können besondere Bedingungen, vor allem bei hohen Übersättigungen und beim Wachstum aus der Schmelze, zu abweichenden Wachstumsformen führen.

Die Deutung spezieller Wachstumsformen wurde einmal auf der Basis thermodynamischer Überlegungen versucht. So zogen Curie (1885) und Wulff (1901) die von Gibbs (1878) als Form minimaler Oberflächenenergie beim Gleichgewicht zwischen Kristall und umgebender Phase definierte Gleichgewichtsform zur Erklärung der Wachstumsform heran. Die beiden Autoren nahmen an, daß auch der wachsende Kristall diese Begrenzung anstrebe. Auf ähnlichen Gedanken beruhende Überlegungen wurden in der Folgezeit wiederholt geäußert. Diesen Überlegungen haftet jedoch der prinzipielle Mangel an, daß die Bedingung des Gleichgewichtes zwischen Kristall und umgebender Phase beim Wachstum gerade nicht gegeben ist, da der Kristall sich vom Zustand eines labilen Gleichgewichtes, den er als Keim einmal eingenommen hat, fortlaufend entfernt.

Eine weitere Arbeitsrichtung, die vornehmlich von mineralogischer Seite entwickelt wurde, versucht die Wachstumsform aus den Symmetrie- und Struktureigenschaften der Kristalle zu erklären. Beispiele hierfür sind das Additionsgesetz von Junghann (1874) und die Komplikationsregel von Goldschmidt (1897), bzw. in ihrer modifizierten Form von Baumhauer (1904). Die Struktur des Kristallgitters berücksichtigt die Bravaissche Regel (1866), nach der die morphologische Wichtigkeit der Flächen mit abnehmender Netzebenenbelastung abnimmt. Die Bravaisschen Vorstellungen wurden von Friedel (1907), Fedorow (1912, 1920) und insbesondere von Niggli (1919) erweitert. Niggli und später Donney und Har-

ker (1937) versuchten durch Berücksichtigung des Einflusses von Gleitebenen und Schraubenachsen die Morphologie aus der Raumgruppe zu erklären. Der bereits von Niggli (1926) ausgesprochene Gedanke, daß die Hauptzonen der äußeren Kristallmorphologie den bei der Kristallisation besonders wirksamen Richtungen parallel gehen, wurde von Hartman und Perdok (1955) wieder aufgegriffen. Hartman und Perdok unterscheiden F-, S- und K-Flächen, je nachdem ob zwei (und mehr), eine oder keine Hauptbindungsrichtungen in der betreffenden Fläche liegen.

Neben diesen beiden Arbeitsrichtungen stehen Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Wachstumsform. Diese im wesentlichen rein geometrischen Überlegungen faßte Johnsen (1910) in einer kinematischen Theorie des Kristallwachstums zusammen. Danach wird der Kristall stets von den am langsamsten wachsenden Flächen begrenzt. Schneller wachsende Flächen werden, wenn sie einmal gebildet worden sind, ihren Flächeninhalt fortlaufend verringern und schließlich von der Wachstumsform verschwinden. Als Ursache für die unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit wurden wieder die Unterschiede in der Oberflächenenergie angesehen.

Die bisher genannten Untersuchungen konnten nur unvollkommen begründen, warum an der Wachstumsform immer nur wenige Flächenarten auftreten und wodurch diese gegeben sind. Ein wesentlicher Gesichtspunkt hierzu ist bereits in den Arbeiten von Gibbs (1878) enthalten. Danach muß auch das Wachstum einer Fläche als Keimbildungsproblem aufgefaßt werden. Zur Anlage jeder neuen Netzebene ist, analog zur Bildung eines dreidimensionalen Keimes, eine zweidimensionale Keimbildungsarbeit aufzubringen. Wegen der Unterschiede in der Keimbildungsarbeit sollten kristallographisch verschiedene Flächen erst von einer für jede Flächenart charakteristischen Mindestübersättigung an wachsen. Diese Überlegungen von Gibbs wurden jedoch in der Folgezeit kaum beachtet.

Volmer und Weber (1926) griffen die Vorstellung von der Notwendigkeit einer zweidimensionalen Keimbildung für das Wachstum wieder auf und führten auf Grund einer statistischen

Überlegung den Begriff der Keimbildungswahrscheinlichkeit ein. Für die Wachstumsgeschwindigkeit maßgebend ist jetzt die statistische Häufigkeit der zweidimensionalen Keimbildung. Die Keimbildungsarbeit spielt dabei die Rolle einer Aktivierungsenergie.

Durch die Volmerschen Überlegungen war ein wichtiger Beitrag zu einer quantitativen Behandlung des Wachstumsvorganges gegeben. Doch erst mit Hilfe der von Kossel (1927, 1928) und Stranski (1928) angegebenen Abtrennungsarbeiten einzelner Kristallbausteine und besonders durch die von Stranski und Kaischew (1934) definierten mittleren Abtrennarbeiten konnten die Energieschwellen beim Kristallwachstum unmittelbar übersehen werden. Entgegen der Ansicht von Volmer, der die Notwendigkeit einer zweidimensionalen Keimbildung zunächst für alle Flächen angenommen hatte, zeigte die Analyse des Wachstumsvorganges an Hand der Einzelschritte, daß dies nur für wenige ausgezeichnete Flächenarten zutrifft. Danach besteht zwischen diesen Flächen und allen übrigen ein prinzipieller Unterschied im Wachstumsmechanismus, der einen ausgeprägten Unterschied in der Wachstumsgeschwindigkeit zur Folge hat. Nur die Flächen, die über zweidimensionale Keime wachsen und deren Wachstumsgeschwindigkeit deshalb besonders gering ist, kommen für die Wachstumsform in Frage. Damit wurde besser verständlich, daß von allen geometrisch denkbaren Flächenlagen immer nur eine sehr geringe Zahl an der Wachstumsform realisiert wird.

Stranski und Kaischew konnten nun weiter zeigen, daß diese ausgezeichneten Flächen mit jenen identisch sind, die auf Grund der Gibbsschen Bedingung an der Gleichgewichtsform auftreten. Damit war ein Zusammenhang zwischen den aus thermodynamischen Überlegungen erhaltenen Gleichgewichtsformflächen und den Flächen hergestellt, die wegen ihrer besonders geringen Wachstumsgeschwindigkeit, d.h. aus kinetischen Gründen, für die Wachstumsform in Frage kommen. Zugleich ist damit auch die eingangs gestellte Frage nach der Begrenzung eines wachsenden Kristalles beantwortet.

Die experimentellen Untersuchungen zeigen in der Tat in sehr vielen Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen den

beobachteten und den von der Theorie geforderten Flächen (für Beispiele vgl. Honigmann 1958). Dies trifft vor allem für den Fall des Wachstums aus der reinen Dampfphase zu. Beim Wachstum aus der Schmelze und aus der Lösung, besonders bei Anwesenheit von Fremdstoffen, werden jedoch zum Teil starke Abweichungen gefunden. Die Deutung dieser Wachstumsformen hatte bisher vorwiegend spekulativen Charakter. Durch die Einführung eines zweckmäßigen Modells für den Adsorptionsvorgang gelang es Stranski und Mitarbeitern (Stranski 1956; Knacke und Stranski 1956; Lacmann 1959) erstmals, zu begründeten Aussagen über den Einfluß der Adsorption auf die Wachstumsform und die Keimbildungsarbeit zu gelangen.

Die zweite eingangs gestellte Frage, die nach dem Wachstumsmechanismus, sollte durch die Theorie der zweidimensionalen Keimbildung ebenfalls beantwortet sein. Diese Theorie fordert, daß die Wachstumsgeschwindigkeit unterhalb einer kritischen Übersättigung, die im Fall des Wachstums aus dem Dampf meist zwischen 20% und 50% liegt, praktisch gleich Null sein müsse. Darüber sollte die Wachstumsgeschwindigkeit exponentiell von der Übersättigung abhängen. Die exponentielle Abhängigkeit wird in einigen Fällen tatsächlich gefunden (Volmer und Marder 1927; Danilov und Malkin 1956; Hille, Schlipf und Rau 1959; Michaelis und Colville 1960). Diese Arbeiten betreffen das Wachstum aus der Schmelze, aus der Lösung und aus dem Dampf bei hoher Übersättigung. Für das Wachstum aus dem Dampf bei kleinen Übersättigungen geben die Versuche von Volmer und Schultze (1931) Hinweise auf den Keimbildungsmechanismus. Jedoch ist die Deutung dieser Versuche umstritten.

Bei zahlreichen anderen Untersuchungen wird dagegen die geforderte exponentielle Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung nicht beobachtet. Ebenso wird ein Latenzgebiet des Wachstums nicht gefunden. Das gilt gerade für das Wachstum aus dem Dampf bei geringeren Übersättigungen, bei dem die in der Theorie der zweidimensionalen Keimbildung gemachten Annahmen noch am ehesten zutreffen sollten.

Diese Abweichungen von der Theorie legten nahe, daß ge-

rade beim Wachstum aus dem Dampf zumindest in einem größeren Übersättigungsbereich das Wachstum nach einem anderen Mechanismus erfolgen muß. In erster Linie wurden als Ursache die in jedem Realkristall vorhandenen Baufehler angenommen. Stranski und Honigmann (1948, 1950) diskutierten in diesem Zusammenhang den Einfluß arteigener Hohlkanten, die die zweidimensionale Keimbildungsarbeit aufheben bzw. vermindern.

Frank (1949) sowie Burton, Cabrera und Frank (1949, 1951) benutzten die von Burgers (1939) eingeführten Schraubenversetzungen zu einer neuen Modellvorstellung über das Realkristallwachstum. Sie nahmen an, daß in jede Fläche eine oder mehrere Schraubenversetzungen münden. Es gelang ihnen dadurch, quantitative Aussagen über die Wachstumsgeschwindigkeit zu erhalten. Neben rein phänomenologischen Beobachtungen von Oberflächenstrukturen (z.B. Lemmlein 1947; Griffin 1950; Verma 1953; Forty 1954; Dekeyser und Amelincks 1955) sprechen verschiedene Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit, die die geforderte quadratische Abhängigkeit von der Übersättigung annähernd bestätigen (Honigmann und Heyer 1957; Kitschener und Strickland-Constable 1958; Bradley und Drury 1959), für diesen Wachstumsmechanismus.

Die auch bei diesem Ansatz bisher ungenügende Übereinstimmung in den Absolutwerten für die Wachstumsgeschwindigkeit legt nahe, daß beim Realkristallwachstum noch weitere Faktoren zu berücksichtigen sind. So wird auch hier die Adsorption von Fremdstoffen die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflussen. Weiterhin werden noch die Anzahl und die Anordnung der Kristallfehler für die Wachstumsgeschwindigkeit eine Rolle spielen. Darauf weist auch die Tatsache hin, daß das Wachstum im allgemeinen nicht über ein- oder wenigmolekulare Schichten, sondern über sehr hohe Wachstumsstufen erfolgt. Die Ursache für die Bildung dieser hohen Stufen sowie deren Einfluß auf die Wachstumsgeschwindigkeit können z.Zt. noch nicht genügend übersehen werden.

Mit der vorliegenden Arbeit sollten durch Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Flächen von Urotropin-

und Arsenolithkristallen in Abhängigkeit von der Übersättigung, der Temperatur und der Reinheit der Versuchssubstanz weitere Aussagen zum Wachstumsmechanismus gewonnen werden. Ferner sollten die unter den jeweiligen Versuchsbedingungen auftretenden Wachstumsformen beobachtet werden.

Im ersten Teil der Arbeit wird zunächst auf die Frage der Wachstumsgeschwindigkeit eingegangen, während im zweiten Teil die Beobachtungen zur Wachstumsform besprochen werden. In einem Anhang werden einige ergänzende Überlegungen und Rechnungen, die auf Grund des Versetzungsmodells für den Realkristall angestellt wurden, mitgeteilt.

T e i l A

Zur Wachstumsgeschwindigkeit

I. Zur Theorie der Wachstumsgeschwindigkeit

1) Allgemeine Bemerkungen

Untersucht man die Flächen eines Idealkristalles im Hinblick auf die Energieschwellen bei der Anlagerung neuer Bausteine auf abgeschlossene Netzebenen, so kann man unter Anwendung der Stranskischen Betrachtungsweise die unendlich vielen geometrisch möglichen Flächen in drei Gruppen einteilen (vgl. hierzu Honigmann 1958).

Zur ersten Gruppe gehören alle Flächen, bei denen in den Gitterlagen über der Fläche (ad-Lagen) die Bausteine bereits mit einer Energie gebunden werden, die größer oder gleich der in der Halbkristallage ist. Auf solchen Flächen sind deshalb beim Wachstum keinerlei Energieschwellen zu überwinden.

Der zweiten Gruppe gehören die Flächen an, auf denen ankommende Bausteine erst dann an Halbkristallagen angelagert werden können, wenn bereits eine Bausteinkette auf einer Fläche vorhanden ist. Zur Bildung einer solchen Bausteinkette ist die Überwindung einer eindimensionalen Keimbildungsarbeit erforderlich. Da sie gering ist, kann sie meist von den Bausteinen durch die thermischen Schwankungen ihrer Energie aufgebracht werden.

Zur dritten Gruppe gehören alle Flächen, auf denen ankommende Bausteine nur an Halbkristallagen angelagert werden können, wenn bereits ein zweidimensionales Aggregat auf der Fläche vorhanden ist. Die hierzu notwendige Keimbildungsarbeit stellt eine entscheidende Energieschwelle dar, so daß die Flächen dieser Gruppe sich in ihrer Kinetik deutlich von denen der beiden anderen Gruppen abheben. Hier muß das Wachstum Netzebene für Netzebene erfolgen, wie es für die Bildung fehlerfreier Kristalle notwendig ist. Wegen ihrer wesentlich geringeren Geschwindigkeit kommen diese Flächen allein für die Begrenzung der Wachstumsform in Frage. Zugleich sind sie, wie zuerst Stranski (1935) gezeigt hat, mit jenen identisch, die an der Gleichgewichtsform auftreten (vgl. Kapitel V).

An der Bedeutung dieser Flächeneinteilung ändert auch die Tatsache nichts, daß der Wachstumsmechanismus bei realen Kristallen meist nicht über die Bildung zweidimensionaler Keime verläuft. In diesem Fall sind durch Schraubenversetzungen oder gröbere Fehler wie Zwillingsgrenzen und Hohlkanten stets wachstumsfähige Stufen vorhanden, die ein Wachstum ohne oder mit geringen Energieschwellen ermöglichen. Wesentlich ist nun, daß diese Stufen nur auf Flächen der dritten Gruppe eine Auswirkung auf den Wachstumsvorgang haben, d.h. auf den Flächen, die ohne den Einfluß von Gitterfehlern über zweidimensionale Keime wachsen würden. Auf diesen Flächen ist eine unmittelbare Anlagerung der Bausteine auf Gebieten zwischen den Stufen nach wie vor nicht möglich, so daß eine Oberflächendiffusion zu den Stufen hin erfolgen muß. Die Wachstumsgeschwindigkeit dieser Flächen ist zwar höher als bei einem Idealkristall, weil die zweidimensionale Keimbildung umgangen werden kann, sie ist aber andererseits wesentlich geringer als bei einer unmittelbaren Anlagerung. Dadurch wird wiederum ein schichtweises Wachstum gewährleistet. Für alle anderen Flächen ist das Vorhandensein von Versetzungen oder gröberen Fehlern ohne Folge für den Wachstumsvorgang, da auf diesen Flächen ohnehin die Zahl der Wachstumsstellen gleich der Zahl der Gitterplätze ist bzw. bei Flächen mit eindimensionaler Keimbildung in deren Größenordnung liegt. Die Wachstumsgeschwindigkeit dieser Flächen wird durch vorhandene Gitterfehler nicht geändert.

Versetzungen und andere Kristallfehler können also den Wachstumsmechanismus und damit die Wachstumsgeschwindigkeit der an der Wachstumsform auftretenden Flächen ändern, sie haben aber keinen Einfluß auf die Auswahl der für die Wachstumsform in Frage kommenden Flächen. Auch bei einem Realkristall kommen daher für die Begrenzung des wachsenden Kristalles allein die Gleichgewichtsformflächen in Frage, d.h. die Flächen, die am Idealkristall über zweidimensionale Keime wachsen müssen. Die Wachstumsform kann dabei durch einige oder alle Gleichgewichtsformflächen gebildet werden. Nichtgleichgewichtsformflächen können beim Wachstum höchstens intermediär an mechanisch oder thermisch erzwungenen Ausgangs-

formen eine Rolle spielen. Ein Beispiel dafür sind Wachstumsversuche an Einkristallkugeln (vgl. Kap. VII).

Bei einer quantitativen Behandlung des Wachstums kann man sich nach dem bisher Gesagten auf die Kinetik der Gleichgewichtsformflächen beschränken. Für die Wachstumsgeschwindigkeit dieser Flächen gilt ganz allgemein:

$$WG = d\,\dot{u} \quad . \tag{1}$$

Hierbei bedeuten WG die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur Flächenebene, d die Schichthöhe der zum Rande auswachsenden Schicht und $\dot{u}$ die Zahl der Wachstumsstufen, die in der Zeiteinheit einen Punkt auf der Fläche passieren.

2) Wachstumsgeschwindigkeit des Idealkristalles

Für den Fall des Idealkristallwachstums wird $\dot{u}$ allein durch die Keimbildungshäufigkeit J gegeben, da bei nicht zu großen Übersättigungen die zweidimensionale Keimbildungsarbeit die entscheidende Energieschwelle darstellt, der gegenüber das Auswachsen der Keime zu vollständigen Netzebenen relativ rasch geschieht. Aus (1) wird damit:

$$WG = d\,J \quad . \tag{2}$$

Die Keimbildungshäufigkeit ist mit der zweidimensionalen Keimbildungsarbeit A_k' durch die auf Volmer und Weber (1926) zurückgehende Gleichung

$$J = H\, e^{-\frac{A_k'}{KT}} \tag{3}$$

verknüpft. Dabei nimmt A_k' mit Rücksicht auf die Thomson-Gibbssche Gleichung die Form

$$A_k' = \frac{(\Sigma\, \varrho_i\, r_i\, a_i)^2}{4\, KT\, \ln\,(p_h/p_\infty)} \tag{4}$$

an. Hier bedeuten ϱ die spezifische freie Randenergie, r den

Abstand der Bausteine im Rande, a einen geometrischen Faktor und p_h/p_∞ das Übersättigungsverhältnis. Der Index i bezeichnet dabei die kristallographisch verschiedenartigen Ränder.

Der vorexponentielle Faktor in (3), dem die Bedeutung einer Stoßzahl zukommt, hat die Größenordnung 10^{20} (Stranski und Krastanow 1938).

Für die Wachstumsgeschwindigkeit erhält man dann, wenn für $\ln (p_h/p_\infty)$ noch näherungsweise $\Delta p/p$ gesetzt wird:

$$WG = d\, H\, e^{-\frac{(\Sigma \varrho_i\, r_i\, a_i)^2}{4(KT)^2\, (\Delta p/p)}} \quad . \qquad (5)$$

Nach dieser Gleichung ergibt sich für die Wachstumsgeschwindigkeit eine exponentielle Abhängigkeit von der Übersättigung. Außerdem hat (5) die Konsequenz, daß die Wachstumsgeschwindigkeit bereits bei endlicher Übersättigung praktisch Null werden muß. Volmer und Schultze (1931) berechneten die sog. kritische Übersättigung $(\Delta p/p)_{kr}$, bei der das Wachstum beginnen sollte, zu maximal 0,20. Abschätzungen von Burton, Cabrera und Frank (1951) sowie von Knacke und Stranski (1952) ergaben einen Wert von $\sim 0{,}5$[1]. Wenn man allerdings berücksichtigt, daß die gegenüber der Mutterphase erhöhte Konzentration in der arteigenen Adsorptionsschicht (Volmer und Estermann 1921) zu einer Erniedrigung der Keimbildungsarbeit führen wird, sind geringere Werte für die kritische Übersättigung zu erwarten (Schlipf 1955).

3) Wachstumsgeschwindigkeit des Realkristalles

Betrachtet man einen Realkristall, bei dem Fehler des Gitterbaues dafür sorgen, daß stets wachstumsfähige Stufen

---

1) Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Substanzen liegt die kritische Übersättigung noch wesentlich höher. So gelten für Urotropin bei 50°, 70° und 90° folgende Werte: 2,3; 1,8; 1,2. Für Arsenolith ergeben sich bei 150°, 180° und 210° : 6,0; 4,5; 1,8.

auf der Fläche vorhanden sind, so entfällt die zweidimensionale Keimbildung. Die Oberflächendiffusion in Verbindung mit dem Abstand der Stufen wird die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmen. $\dot{u}$, die Zahl der Schichten, die pro Zeiteinheit einen Punkt passieren, wird jetzt durch die Fortschreitgeschwindigkeit w der Wachstumsstufen auf der Fläche und den Abstand s zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stufen gegeben sein:

$$\dot{u} = \frac{w}{s} \quad . \tag{6}$$

Setzt man noch $d = d_o b$, wobei d_o den Abstand und b die Anzahl der Netzebenen bezeichnen, die eine Stufe aufbauen, so wird aus Gleichung (1):

$$WG = d_o \, b \, \frac{(w)_b}{(s)_b} \quad . \tag{7}$$

Der Index b soll dabei andeuten, daß sowohl w wie s von b abhängen.

Wenn man nun die zuerst von Frank (1949) in die Theorie des Kristallwachstums eingeführten Schraubenversetzungen als Modell für eine Gitterstörung verwendet, so erhält man für w und s Beziehungen, die zu einem neuen Zusammenhang zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Übersättigung führen.

Zunächst sei angenommen, daß eine einzelne Schraubenversetzung in die betrachtete Fläche mündet. Die dadurch auf der Fläche vorhandene Stufe wird sich beim Wachstum zu einer Spirale aufwinden. Für die Fortschreitgeschwindigkeit $(w)_b$ kann man mit Burton, Cabrera und Frank (1951) folgenden Ansatz machen:

$$(w)_b = \frac{1}{b} \, 2 x_s \, f_o \, \beta \, c_o \, \Delta \dot{N} \quad . \tag{8}$$

x_s ist hier der Diffusionsweg, den ein Baustein nach dem Auftreffen auf die Fläche bis zum Wiederverdampfen im Mittel zurücklegt, $\Delta \dot{N}$ die resultierende gaskinetische Stoßzahl pro sec. und cm^2 und f_o der Flächenbedarf eines Bausteines in der betreffenden Fläche. β und c_o sind zwei Faktoren, die

den Hemmungen beim Einbau in die Stufe und in die Halbkristallage Rechnung tragen (vgl. weiter unten).

(8) stellt allerdings nur eine Näherung dar. Insbesondere wird die Voraussetzung gemacht, daß sich die Stufen in hinreichendem Abstand vom Versetzungszentrum befinden. Andernfalls ist w geringer.

Für den Stufenabstand s kann näherungsweise

$$s = 4\pi r_k \qquad (9)$$

angesetzt werden, wobei r_k den Radius des kreisförmig angenommenen Keims bedeutet. r_k ergibt sich aus der Theorie des idealen Kristallwachstums mit Hilfe der Thomson-Gibbsschen Gleichung für den zweidimensionalen Fall (Brandes 1927):

$$KT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = f_o \frac{\varrho}{r_k} \quad . \qquad (10)$$

Mit (7), (8), (9) und (10) erhält man für die Wachstumsgeschwindigkeit eines Realkristalles:

$$WG_I = \frac{1}{2\pi\varrho} d_o x_s \beta c_o \Delta\dot{N} KT \ln \frac{p_r}{p_\infty} \quad . \qquad (11)$$

Wenn man näherungsweise wieder $\ln p_r/p_\infty \approx \Delta p/p$ setzt und außerdem $\Delta\dot{N} \approx \dot{N}\,\Delta p/p$ benutzt, so ergibt sich:

$$WG_I = \frac{1}{2\pi\varrho} d_o x_s \dot{N} \beta c_o KT \left(\frac{\Delta p}{p}\right)^2 \quad . \qquad (11a)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit hängt danach vom Quadrat der Übersättigung ab. An Hand von Abb. 1 kann dieser Zusammenhang anschaulich erläutert werden. Der schraffierte Flächenstreifen beiderseits der Stufe stellt das Einzugsgebiet für die Moleküle dar, die die Stufe erreichen können. Nur dieser Teil der Gesamtfläche trägt zum Wachstum bei. Moleküle, die auf das weiße Gebiet auftreffen, verdampfen im Mittel wieder, bevor sie an eine Stufe gelangen. Da nun die in die Fortschreitgeschwindigkeit eingehende Stoßzahl pro-

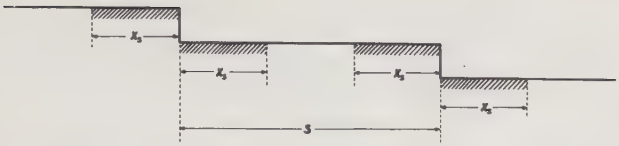


Abb. 1 Querschnitt einer wachsenden Fläche

portional zur Übersättigung ist, andererseits der Stufenabstand s umgekehrt proportional zur Übersättigung ist (und damit der Anteil der schraffierten Fläche an der Gesamtfläche wächst), resultiert eine quadratische Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung. Gleichung (11) bzw. (11a) gilt jedoch nur im Bereich kleinerer Übersättigungen, solange die Bedingung $s > 2\, x_s$ erfüllt ist, d.h. solange sich die schraffierten Bereiche in Abb. 1 nicht überschneiden.

Bei größeren Übersättigungen wird dagegen nach (9) und (10) s sehr klein. Wenn $s < 2\, x_s$ geworden ist, hängt die Zahl der an die Stufe gelangenden Bausteine nicht mehr von x_s ab, da ohnehin alle auftreffenden Bausteine die Stufe erreichen. Aus (8) wird dann:

$$w_b = \frac{1}{b}\, s\, f_o\, \beta\, c_o\, \Delta \dot{N} \quad . \tag{12}$$

Damit erhält man für die Wachstumsgeschwindigkeit bei höheren Übersättigungen:

$$WG_{II} = d_o\, f_o\, \beta\, c_o\, \Delta \dot{N} \tag{13}$$

bzw.

$$WG_{II} = d_o\, f_o\, \dot{N}\, \beta\, c_o\, \frac{\Delta p}{p} \quad . \tag{13a}$$

Bei höheren Übersättigungen hängt die Wachstumsgeschwindigkeit nur noch von der Stoßzahl ab und ist daher direkt pro-

portional der Übersättigung.

Bei sehr hohen Übersättigungen gilt auch (13) bzw. (13a) nicht mehr, da dann eine zweidimensionale Keimbildung möglich wird. Die durch (4) gegebene Keimbildungsarbeit stellt in diesem Falle keine nennenswerte Energieschwelle mehr dar (vgl. weiter unten).

Eine Gleichung, die (11) und (13) vereinigt, geben Burton, Cabrera und Frank (1951) an. Danach gilt für die Wachstumsgeschwindigkeit eines Realkristalles unter den genannten Voraussetzungen:

$$WG_{I,II} = d_o \dot{N} \beta c_o \frac{\left(\frac{\Delta p}{p}\right)^2}{\left(\frac{\Delta p}{p}\right)^*} \operatorname{tgh} \left\{ \frac{\left(\frac{\Delta p}{p}\right)^*}{\frac{\Delta p}{p}} \right\} . \qquad (14)$$

$(\Delta p/p)^*$ ist dabei die charakteristische Übersättigung, bei der die quadratische Beziehung in die lineare übergeht. Einen Ausdruck für $(\Delta p/p)^*$ erhält man durch Gleichsetzen von (11) und (13):

$$\left(\frac{\Delta p}{p}\right)^* = \frac{2 \pi \varrho f_o}{x_s KT} . \qquad (15)$$

Im Folgenden sollen noch einige Anmerkungen zu den in den Gleichungen (11) und (13) bzw. (14) auftretenden Größen gemacht werden.

Der mittlere Diffusionsweg x_s läßt sich mit dem Oberflächendiffusionskoeffizienten D_f und der Verweilzeit eines Moleküls auf der Fläche bis zur Wiederverdampfung τ_f nach der Einsteinschen Gleichung

$$x_s^2 = D_f \tau_f \qquad (16)$$

in Beziehung setzen, wobei für D_f und τ_f folgende Ansätze gelten:

$$D_f = r \nu \, e^{-\frac{\varphi_{ad} - \varphi_{Sattel}}{KT}} \qquad (17)$$

$$\tau_f = \frac{1}{\nu'} e^{\frac{\varphi_{ad}}{KT}} \quad . \qquad (18)$$

ν und ν' sind zwei Frequenzfaktoren von der Größenordnung $10^{-13}\,sec^{-1}$, die näherungsweise gleichgesetzt werden können; φ_{ad} und φ_{Sattel} bedeuten die Abtrennarbeit eines Bausteines aus einer Gitterlage über der Fläche bzw. aus einer Sattellage zwischen zwei ad-Lagen; r ist der Abstand zwischen zwei ad-Lagen. Für x_s erhält man aus (16), (17) und (18):

$$x_s = r\, e^{\frac{\varphi_{Sattel}}{2KT}} \quad . \qquad (19)$$

In den Gleichungen (8), (11), (12), (13) und (14) treten die beiden Faktoren ß und c_o auf. Das Produkt $ß \cdot c_o$ entspricht dabei, wie man aus (13) ersieht, dem üblicherweise benutzten Kondensationskoeffizienten α_f. Der Faktor ß trägt der Tatsache Rechnung, daß der Einbau der Bausteine an den Halbkristallagen mit endlicher Geschwindigkeit erfolgt. ß wird kleiner als 1, wenn die Anlagerung nicht rasch genug erfolgt, so daß an der Halbkristallage eine endliche Übersättigung entsteht. c_o berücksichtigt den Abstand der Halbkristallagen in der Stufe. c_o ist ~ 1, wenn der Abstand der Halbkristallagen in der Stufe sehr viel kleiner als x_s ist. Ist das nicht der Fall, so kann nur ein Teil der die Stufe erreichenden Bausteine zu den Halbkristallagen gelangen. Das Wachstum wird dann erneut verlangsamt.

4) Berücksichtigung weiterer Faktoren beim Realkristallwachstum

Bei der Behandlung der Wachstumsgeschwindigkeit des Realkristalles im vorigen Abschnitt sind eine Reihe vereinfachender Annahmen gemacht worden, von denen folgende die wichtigsten sind:

a) Das Wachstum erfolgt bei geringen und mittleren Übersättigungen, bei denen noch keine zweidimensionale Keimbildung möglich ist.

b) Das Wachstum findet aus dem reinen verdünnten Dampf statt.
c) Eine einzelne Schraubenversetzung mündet in die betrachtete Fläche.
d) Das Wachstum erfolgt über einmolekulare Stufen.
e) ϱ ist von der Richtung unabhängig (kreisförmiger zweidimensionaler Keim).

Berücksichtigt man nun auch Abweichungen von diesen Voraussetzungen, so wird der im vorigen Abschnitt erhaltene Ansatz für die Wachstumsgeschwindigkeit des Realkristalles zu modifizieren sein.

Bei sehr hohen Übersättigungen wird auch bei Realkristallen das Wachstum über zweidimensionale Keime erfolgen. Die zweidimensionale Keimbildungsarbeit stellt hier praktisch keine Energieschwelle mehr dar, so daß die Keimbildungshäufigkeit sehr hoch wird. Die wiederholte Keimbildung ist jetzt statistisch günstiger als die Oberflächendiffusion zu den Wachstumsstufen. Die Folge ist allerdings ein mehr oder weniger dendritisches Wachstum. Die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt in diesem Bereich exponentiell mit der Übersättigung zu (vgl. (5)). Sie kann normalerweise die durch die Stoßzahl gegebene Maximalgeschwindigkeit WG_{St} nicht überschreiten[1].

Zusammenfassend ergibt sich für die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit eines Realkristalles von der Übersättigung folgendes Gesamtbild (Abb. 2): Bei nicht zu hohen Übersättigungen erfolgt das Wachstum unter Mitwirkung von Gitterfehlern. Dabei ist bei geringen Übersättigungen eine quadratische, oberhalb der Übersättigung $(\Delta p/p)^*$ eine lineare Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung zu erwarten (Bereich I und II). Bei sehr hohen Übersättigungen (oberhalb $(\Delta p/p)_{kr}$) sollte das Wachstum über zweidimensionale Keime erfolgen (Bereich III).

Bei den bisherigen Betrachtungen war eine Wechselwirkung der Kristalloberfläche mit arteigenen Molekülen oder

---

1) Fälle, in denen der Wert $\alpha_f = 1$ überschritten wird, sind beim Nadel- und Blättchenwachstum bekannt geworden (vgl. Volmer und Estermann 1921; Dittmar und Neumann 1959).

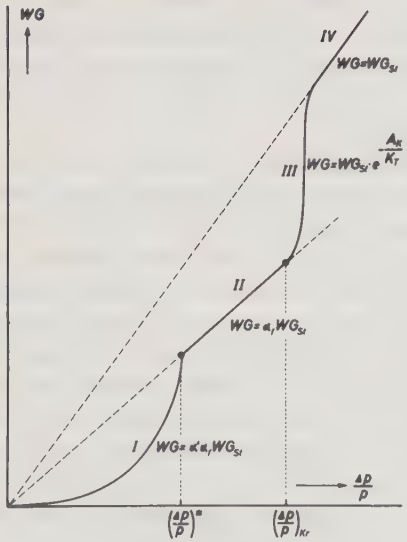


Abb. 2 Übersicht über die verschiedenen Wachstumsmechanismen[1]

mit Fremdstoffen vernachlässigt worden. Für das Wachstum aus dem reinen verdünnten Dampf werden diese Bedingungen weitgehend zutreffen. Beim Wachstum aus kondensierten oder fremdstoffhaltigen Phasen muß man aber eine solche Wechselwirkung in Betracht ziehen. Dadurch können sich stärkere Verschiebungen im Gültigkeitsbereich der einzelnen Wachstumsmechanismen ergeben. In jedem Fall wird der Einfluß der Lösung oder der Schmelze bzw. der von Fremdstoffen eine starke Erniedrigung der Keimbildungsarbeit mit sich bringen. Damit kann das Gebiet des Wachstums über zweidimensionale Keime zu wesentlich niedrigeren Übersättigungen hin verschoben werden. Fremdstoffe können aber noch einen weitergehenden Einfluß haben, indem jetzt andere Flächen für die Begrenzung der Wachstumsform in Frage kommen als im reinen

---

[1] Abb. 2 ist im wesentlichen einer Arbeit von Hirth und Pound (1960) entnommen.

Fall (Stranski 1956; Knacke und Stranski 1956; Lacmann 1959). Die Wachstumsgeschwindigkeit im Bereich geringerer Übersättigungen wird durch Adsorption ebenfalls verändert werden. Die Erniedrigung von ϱ müßte zu einer Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit führen. Durch die Adsorption werden aber auch x_s und $\beta \cdot c_0$ beeinflußt. Vermutlich wird x_s erhöht und $\beta \cdot c_0$ erniedrigt (vgl. Kap. IV).

Eine Voraussetzung, die praktisch nicht gegeben sein wird, stellt die Annahme dar, daß eine einzelne Schraubenversetzung in die betreffende Fläche mündet[1]. Bei der Diskussion des Einflusses der Zahl der Versetzungen kommen Burton, Cabrera und Frank (1951) zu folgenden Ergebnissen: Sind in einer Fläche zwei Schraubenversetzungen gleichen Drehungssinnes vorhanden und ist deren Abstand größer als $2\pi r_k$, so vereinigen sich die Windungen der einzelnen Spiralen zu einer einzigen Spirale. Die Stufenhöhe und der Stufenabstand der resultierenden Spirale sind die gleichen wie bei einer einzelnen Versetzung. Die Wachstumsgeschwindigkeit bleibt deshalb unverändert. Haben die beiden Versetzungen einen entgegengesetzten Drehungssinn, so entstehen Kreisterrassen. Die Wachstumsgeschwindigkeit bleibt ebenfalls unverändert. Sind jedoch in der Fläche zwei gleichsinnige Schraubenversetzungen vorhanden, deren Abstand geringer ist als $2\pi r_k$, so können sich die beiden Spiralarme nicht vereinigen. Der Abstand der Stufen ist bei gleicher Stufenhöhe nur halb so groß. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist daher unterhalb $(\Delta p/p)^*$ doppelt so groß. Haben die Versetzungen einen entgegengesetzten Drehsinn, so hebt sich in diesem Falle ihre Wirkung auf. Im allgemeinen Fall zahlreicher Versetzungen wird die Wachstumsgeschwindigkeit gegenüber der bei Anwesenheit einer einzelnen Schraubenversetzung geändert, wenn auf der Fläche nicht kompensierte Schraubenversetzungen gleichen

---

[1] In letzter Zeit sind allerdings für das Wachstum aus der Schmelze Verfahren angegeben worden, die bei einigen Substanzen (bisher Ge und Si) zu sehr versetzungsarmen und sogar versetzungsfreien Kristallen geführt haben (vgl. Dash 1958; Okkerse 1960).

Drehungssinnes vorhanden sind, deren gegenseitiger Abstand geringer ist als $2\pi r_k$. Die Anordnung mit der größten Anzahl solcher Versetzungen wird dabei die Wachstumsgeschwindigkeit der Fläche bestimmen. Ist eine Gruppe mit ε gleichsinnigen Versetzungen vorhanden, so sollte die Wachstumsgeschwindigkeit annähernd ε mal so groß sein. Ein weitgehend ungelöstes Problem ist das Wachstum mehratomarer bzw. mehrmolekularer Schichten, wie sie im Experiment vorwiegend beobachtet werden. Eine befriedigende Erklärung für die Bildung dieser hohen Stufen ist bisher nicht bekannt. Ebenso ist der Einfluß hoher Wachstumsstufen auf die Wachstumsgeschwindigkeit bisher nicht genügend zu übersehen. Zwar erweist sich die Wachstumsgeschwindigkeit nach (11) unter Beachtung von (7) und (8) als in 1. Näherung von der Stufenhöhe unabhängig. Jedoch ist dabei nicht berücksichtigt, daß der Stufenabstand s ebenfalls von der Stufenhöhe abhängen wird. Einige Überlegungen hierzu sind in Kap. IV angeführt.

Zweifellos wird auch die Voraussetzung, daß ϱ von der Richtung unabhängig ist und damit der zweidimensionale Keim kreisförmig angenommen werden muß, nicht zutreffen. x_s wird ebenfalls richtungsabhängig sein. Und zwar ist x_s in den Richtungen am kleinsten, die senkrecht zu den Richtungen geringster spezifischer Oberflächenenergie stehen. Damit wird w für die Richtungen kleinster spezifischer Oberflächenenergie am geringsten. Sind die Unterschiede sehr ausgeprägt, so werden polygonale Spiralen und Schichtsysteme entstehen.

II. Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit

(Literatur-Übersicht)

Die Zahl der Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen in Abhängigkeit von der Übersättigung ist nicht sehr groß. Nur wenige Arbeiten behandeln den Fall des Wachstums aus dem übersättigten Dampf, der für einen Vergleich mit den theoretischen Ansätzen am ehesten geeignet ist. Auf diese Arbeiten wird zunächst eingegangen. Anschließend werden noch einige Untersuchungen des Wachstums aus der Schmelze und aus der Lösung erwähnt.

1) Untersuchungen aus dem Dampf

Die grundlegende Arbeit über die Wachstumsgeschwindigkeit aus dem Dampf stammt von Volmer und Schultze (1931). An Hand von Messungen mit Naphthalin, Phosphor und Jod bei 0° und verschiedenen Übersättigungen wollten die Autoren die

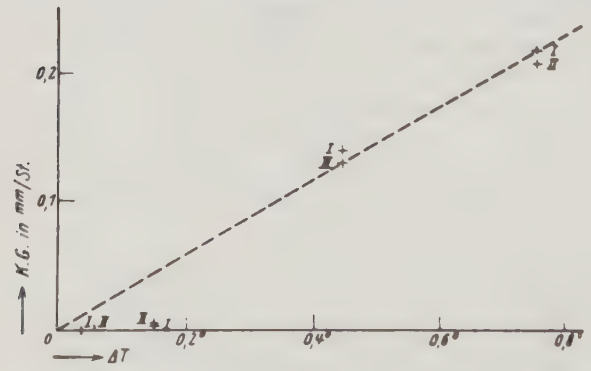


Abb. 3 (Volmer und Schultze 1931)

Theorie der zweidimensionalen Keimbildung prüfen. Ihre Versuchsanordnung bestand aus u-förmig gebogenen, evakuierten Glasröhrchen, deren Schenkel in entsprechende Temperaturbäder tauchten. In einem Schenkel befand sich die Versuchssubstanz, im anderen der Kristall. Seine Wachstumsgeschwindigkeit konnte durch die Beobachtung des Abstandes paralleler Flächen bestimmt werden. Vorzüge dieser Anordnung sind die Möglichkeit der Untersuchung an einzelnen Kristallen und die zuverlässige Kenntnis der Übersättigungsbedingungen. Nachteilig ist, daß für die Wachstumsgeschwindigkeit nur Mittelwerte der gegenüberliegenden Flächen erhalten werden. Dadurch gehen mögliche Unterschiede in den Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen verloren. Als Ergebnis erhielten Volmer und Schultze bei Naphthalin und Phosphor im untersuchten Übersättigungsbereich von 0,004 bis 0,08 [1] eine lineare Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung. Beim Jod dagegen fiel unterhalb 0,04 die Wachstumsgeschwindigkeit stärker als nach einer linearen Beziehung ab und wurde bei endlicher Übersättigung (0,004) praktisch Null (vgl. Abb. 3). Die Deutung dieser Versuche ist umstritten. Von den Autoren selbst ist das Resultat als Bestätigung der Keimbildungstheorie gewertet worden, während Burton, Cabrera und Frank (1951) später eine Auswertung nach dem quadratischen Ansatz für die Wachstumsgeschwindigkeit durchführten.

Eine Wiederholung der Untersuchungen am Jod durch van Hook und Mitarbeiter (1961) konnte die Volmerschen Ergebnisse im wesentlichen bestätigen. Allerdings ließ sich ein Teil der erhaltenen Meßserien besser durch eine lineare Beziehung darstellen.

Haward (1939) untersuchte die Kondensation von HgJ_2, SnJ_2, J_2, Salizylsäure und Anthrazen in einem Molekülstrahl. Bei seiner Versuchsanordnung stand ein Kristallauffänger, dessen Temperatur geregelt werden konnte, einer Dampfstrahlquelle gegenüber. Beide Teile befanden sich in einem evaku-

---

[1] Hier und im Folgenden ist stets die relative Übersättigung $\frac{\Delta p}{p}$ gemeint.

ierten Gefäß, dessen Wände mit flüssiger Luft gekühlt wurden. Durch Wägung der Dampfstrahlquelle und des Kristallauffängers vor und nach dem Versuch konnten die abgeschiedene Substanzmenge und die insgesamt emittierte Menge bestimmt werden. Neben der Tatsache, daß nur ein Wachstum polykristalliner Schichten verfolgt werden konnte, hatte diese Anordnung den Nachteil, daß bei jeder Wägung das System belüftet werden mußte. Die dabei stattfindenden Adsorptionsvorgänge könnten sich bei der folgenden Kondensation störend ausgewirkt haben. Haward erhielt als experimentelles Ergebnis, daß bei kleiner Dampfstrahldichte keine Kondensation stattfindet. Erst von einer kritischen Dampfstrahldichte an erfolgte eine Kondensation, jetzt allerdings nach einem linearen Gesetz. Erstaunlicherweise wurde bei Verdampfungsvorgängen ein analoges Verhalten beobachtet (vgl. Abb. 4). Eine befriedigende Deutung der Versuche ist bis jetzt nicht erfolgt. Möglicherweise spielen die genannten Adsorptionsvorgänge eine große Rolle.

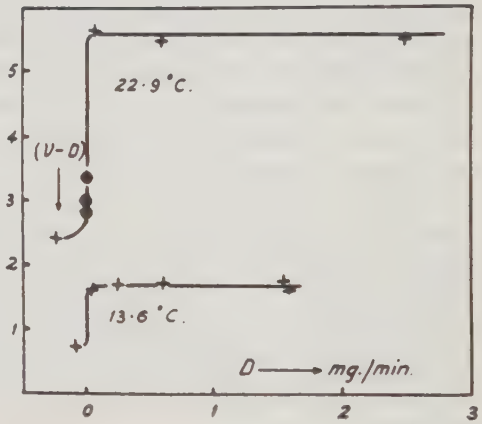


Abb. 4 (Haward 1939)

Eine Untersuchung der Kondensation von Eiskristallen aus dem Dampf bei Atmosphärendruck und bei Temperaturen zwischen -40° und $0^{\circ}C$ führten Shaw und Mason (1955) aus. Sie verwendeten eine Thermostat-Kammer, deren Boden mit Eis bedeckt war. In die Kammer hinein ragte als Unterlage für die wachsenden Kristalle ein Kühlstab aus Kupfer, dessen Temperatur variiert werden konnte. Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde wie bei den Versuchen von Volmer und Schultze aus den Änderungen des Abstandes gegenüberliegender paralleler Flä-

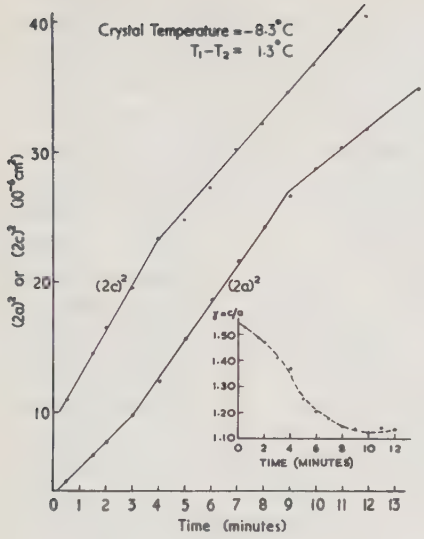


Abb. 5 (Shaw u. Mason 1955)

chen bestimmt. Die Autoren beobachteten bei ihren Messungen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit stark von der Kristallgröße abhängt. Und zwar war die Wachstumsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Kristallgröße. Zur Charakterisierung der Wachstumsgeschwindigkeit benutzten sie daher den Ausdruck $d(2a)^2/dt$ (a Abstand gegenüberliegender Flächen, t Zeit), der bei gegebener Übersättigung konstant ist. Diese Größe weist bei einzelnen kristallographisch gleichwertigen Flächen Unterschiede bis zu 50% auf. Auch für dieselbe Fläche wurden gelegentlich diskontinuierliche Änderungen des genannten Ausdruckes beobachtet, ohne daß sich die Versuchsbedingungen geändert hatten (vgl. Abb. 5). Versuche bei Variation der Übersättigung ergaben, daß $d(2a)^2/dt$ annähernd vom Quadrat der Übersättigung abhängt. Das weist darauf hin, daß hier ein Wachstumsmechanismus unter Mitwirkung von Gitterfehlern entsprechend Gleichung (11) vorliegen könnte. Neben dem hierbei wesentlichen Einfluß der Oberflächendiffusion ist in diesem Falle auch die Diffusion der Bausteine zur Kristalloberfläche hin zu berücksichtigen, wie die starke Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Kristallgröße zeigt.

Eine weitere Arbeit über die Kinetik der Kondensation aus dem Dampf stammt von Kitchener und Strickland-Constable (1958). Die Autoren bestimmten die Wachstums- und Abdampfgeschwindigkeiten von Benzophenon und rhombischem Schwefel bei mehreren Temperaturen in Abhängigkeit von der Übersättigung. Ihre Versuchsanordnung bestand aus einer Torsionswaa-

ge, die sich in einem evakuierten Gefäß befand, dessen Wände mit polykristallinem Bodenkörper bedeckt waren. Der zu untersuchende Kristall war an der Waage befestigt. Alle Flächen bis auf eine wurden abgedeckt. Bei den Versuchen wurde die Temperatur des Bodenkörpers möglichst rasch erhöht. Dadurch wuchs die frei gelassene Fläche, bis durch die Kondensationswärme und die durch Strahlung aufgenommene Wärme die Temperaturdifferenz wieder ausgeglichen war. Durch Extrapolation auf die Zeit 0 konnte die zu der ursprünglichen Temperaturdifferenz gehörende Wachstumsgeschwindigkeit ermittelt werden. Die Messungen erfolgten bei Temperaturen zwischen 15 und 60° beim Schwefel an (111)-Flächen und beim Benzophenon an (011)- und (111)-Flächen sowie an polykristallinem Material. Die Übersättigungen wurden beim Wachstum zwischen 0,07 und 0,20 und beim Abdampfen zwischen 0,05 und 0,15 variiert. Die Verfasser erhielten für die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung für beide Substanzen Kurven, die bei größeren Übersättigungen linear wurden (vgl. Abb. 6). Im linearen Teil war der Kondensationskoeffizient stets größer als 0,1. Der gekrümmte Teil ließ sich nach Ermittlung der Konstanten mit dem durch (11) gegebenen Ansatz für das Realkristallwachstum in Beziehung bringen. Für den Fall des Ab-

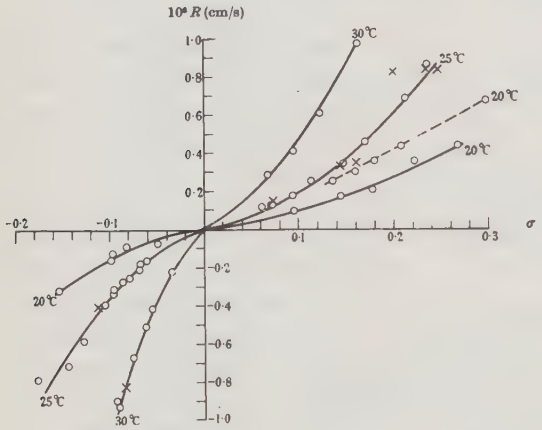


Abb.6 Wachstumsgeschwindigkeit von Benzophenon (Kitchener u.Strickland-Constable 1958)

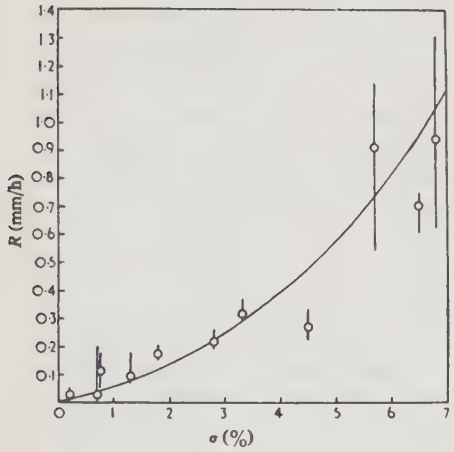


Abb.7 Wachstumsgeschwindigkeit von Jod bei 25° (Bradley u.Drury 1959)

dampfens war die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten wesentlich schlechter.

Bradley und Drury (1959) untersuchten das Wachstum von Jod- und CBr_4-Kristallen aus dem Dampf. Ihre experimentelle Anordnung gleicht im Prinzip der bereits von Volmer und Schultze benutzten. Beim Jod wurden Messungen bei 0° und 25° und Übersättigungen zwischen 0,002 und 0,07 ausgeführt. Die bis 47° stabile monokline Modifikation des CBr_4 wurde bei 40° in einem Übersättigungsbereich von 0,0004 bis 0,03 und die kubische bei 50°, 55° und 59° in einem Übersättigungsbereich von 0,001 bis 0,04 untersucht. Als Ergebnis erhielten Bradley und Drury beim Jod und beim kubischen CBr_4 eine quadratische Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung (vgl. Abb. 7). Beim monoklinen CBr_4 wurde dagegen bis zu der geringsten gemessenen Übersättigung von 0,0004 herab ein linearer Zusammenhang gefunden.

Parker und Kushner (1961) verfolgten die Kondensation von Zink bei 390° und Übersättigungen zwischen 0,009 und 0,09 mit einer neuartigen Versuchsanordnung. Ihre Versuchsröhrchen waren in einem Wachstumsofen drehbar aufgehängt. Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde aus der durch die Gewichtsverlagerung bei der Kondensation bewirkten Drehung des Versuchsröhrchens ermittelt. Die Autoren fanden im genannten Übersättigungsbereich eine - allerdings nur annähernd erfüllte - lineare Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung.

Bei zahlreichen weiteren Untersuchungen des Wachstums aus dem Dampf können keine genauen Angaben über die Übersättigung gemacht werden, bzw. werden keine Wachstumsgeschwindigkeiten bestimmt. Von diesen Arbeiten seien hier nur genannt: Straumanis und Mitarbeiter (1931, 1932, 1934, 1943) (Zn, Cd, J); Sakui (1938) (Mg); Keepin (1950) (Zn, Cd); Hock und Neumann (1954) (K); McNutt und Mehl (1958) (Cd); Lemmlein und Mitarbeiter (1955, 1956, 1957) (Org. Substanzen).

2) Untersuchungen aus der Schmelze und aus der Lösung

Im Folgenden sollen noch einige Beobachtungen zum Wachstum aus der Schmelze und aus der Lösung erwähnt werden, die zwar nicht unmittelbar zu den vorliegenden Untersuchungen in Beziehung gesetzt werden können, die aber für die Theorie des Kristallwachstums von Bedeutung sind.

Volmer und Marder (1928) bestimmten die Wachstumsgeschwindigkeit von unterkühltem Glycerin. Die gefundene Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Unterkühlung entspricht dem Ansatz nach der Keimbildungstheorie.

Messungen der Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Unterkühlung an Salol-Kristallen sind von Malkin (1954) und Danilov und Malkin (1954) ausgeführt worden. Auch hier wurde ein exponentieller Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Unterkühlung gefunden.

Dagegen fanden Morris und Strickland-Constable (1954) bei Versuchen mit Benzophenon, daß die Wachstumsgeschwindigkeit etwa der 1,8. Potenz des Unterkühlungsgrades proportional ist.

In einer theoretischen Arbeit berücksichtigte Jäntsch (1957) den Einfluß von Gitterfehlern bei der Kristallisation aus der Schmelze. Danach ist bei niedriger Unterkühlung das ständige Vorhandensein von Wachstumsstellen entscheidend. Etwa ab 3° Unterkühlung (Jäntsch behandelte in erster Linie das Beispiel Salol) tritt eine mehrfache Flächenkeimbildung hinzu, die bei großen Unterkühlungen die überwiegende Rolle spielt.

Von den Versuchen aus der Lösung sei unter anderem die Arbeit von Both und Buckley (1941) angeführt. Sie beobachteten bei Messungen an Äthylendiamin-d-tartrat-Kristallen eine lineare Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung. Nur im Bereich kleiner Übersättigungen waren die Kurven leicht gekrümmt.

Bunn (1949) stellte bei Untersuchungen des Schichtwachstums von $NaClO_3$-Kristallen fest, daß kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Übersättigung besteht.

Demgegenüber fanden Michaelis und Colville (1960), die das Wachstum von Adipinsäure-Kristallen bei 25° und 45° ohne und mit Zusatz von anionischen und kationischen oberflächenaktiven Stoffen untersuchten, daß die gemessenen Wachstumsgeschwindigkeiten befriedigend mit der Theorie der zweidimensionalen Keimbildung in Übereinstimmung gebracht werden können.

Auch beim Wachstum aus der Schmelze und aus der Lösung läßt sich noch eine große Zahl weiterer Arbeiten anführen. Jedoch sind wiederum in den meisten Fällen die Übersättigungsbedingungen nicht genau bekannt.

III. Messungen an Urotropin- und Arsenolith-Kristallen

1) Experimentelle Angaben

a) Zur Auswahl der Versuchssubstanzen

Als Versuchssubstanzen wurden Urotropin (Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$) und Arsenolith (die kubische Modifikation des Arsentrioxydes) gewählt. Urotropin kristallisiert kubisch raumzentriert, beim Arsenolith wird aus As_4O_6-Einheiten ein Diamantgitter gebildet[1]. In beiden Fällen liegen Molekülgitter vor, die weitgehend durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden.

Urotropin und Arsenolith sind für die vorliegenden Untersuchungen aus verschiedenen Gründen besonders geeignet. Beide Substanzen erreichen den für eine Sublimation im Vakuum notwendigen Dampfdruck von 10^{-3} bis 10^{-1} Torr in dem experimentell gut zu beherrschenden Temperaturgebiet von 50° bis 200°C. Damit sind einwandfreie Messungen auch bei kleinen Übersättigungen möglich. Weiterhin liegt in beiden Substanzen ein relativ reiner Bindungstyp vor. Ein Vergleich der Meßwerte mit den theoretischen Ansätzen ist hier noch am ehesten möglich.

b) Herstellung der Versuchsröhrchen

Für die Wachstumsversuche wurden die Ausgangssubstanzen (p.a. Substanzen von Merck) - meist nach mehrfacher Umsublimation - in 15 cm lange und 3 cm weite Glasröhrchen unter

---

[1] Zur Struktur und Bindung beim Urotropin vgl. Dickinson und Raymond (1923); Wyckoff und Corey (1934); Brill, Grimm, Herrmann und Peters (1939); Nowacki (1945); Schomaker und Schaffer (1947); Andresen (1957). Für Arsenolith vgl. Bozorth (1923); Almin und Westgren (1942).

Hochvakuum einsublimiert. Beim anschließenden Abschmelzen des Versuchsröhrchens nahm jedoch das ursprüngliche Hochvakuum von 10^{-6} Torr auf ~ 10^{-4} Torr ab. Bei einem Teil der Röhrchen waren auf gegenüberliegenden Seiten zwei planparallele Platten als Fenster in die Röhrchenwand eingeschmolzen worden. Dadurch konnten die Kristalle auf einer ebenen Unterlage aufwachsen. Außerdem wurden die Bedingungen für die Beobachtungen und die Photographie wesentlich verbessert.

Da sich in früheren Versuchen gezeigt hatte, daß sich die beobachteten Wachstumsformen und die gemessenen Wachstumsgeschwindigkeiten in den einzelnen Röhrchen sehr stark unterschieden, wurde besonders sorgfältig auf einen genau reproduzierbaren Reinigungs- und Herstellungsgang geachtet.

Die Herstellung der Urotropin-Versuchsröhrchen erfolgte nach drei Verfahren (vgl. Heyer 1955[1]):

a) Die Ausgangssubstanz wurde in einem einfachen Sublimationsgang in nicht ausgeheizte Glasröhrchen einsublimiert. Zur besseren Trennung vom Sublimat wurde die Ausgangssubstanz in Glaswolle eingebettet. Es wird angenommen, daß diese ursprünglich aus rein praktischen Gründen angewendete Maßnahme einen relativ hohen Fremdstoffgehalt der Versuchsröhrchen zur Folge hat. Bei der Sublimation desorbieren nämlich Fremdstoffe von der Glaswolle und gelangen in das eigentliche Versuchsröhrchen, wo sie vom frisch sublimierten Kondensat teilweise festgehalten werden. Die nach diesem Verfahren hergestellten Röhrchen sollen im Folgenden als a-Röhrchen bezeichnet werden.

b) Die mehrfach vorsublimierte Substanz wurde nach mehreren Zwischensublimationen ohne Unterbrechung des Hochvakuums in das sorgfältig vorgereinigte und längere Zeit ausgeheizte Versuchsröhrchen einsublimiert. Diese Röhrchen werden als b-Röhrchen bezeichnet.

c) Die Substanz wurde ebenfalls nach b) behandelt. Zusätzlich mußte sie jedoch noch eine Schicht MgO passieren, das unmittelbar vorher im Vakuum ausgeheizt worden war (c-Röhrchen).

---

1) In dieser Arbeit sind außer den hier genannten noch weitere Variationen der Herstellungsweise beschrieben.

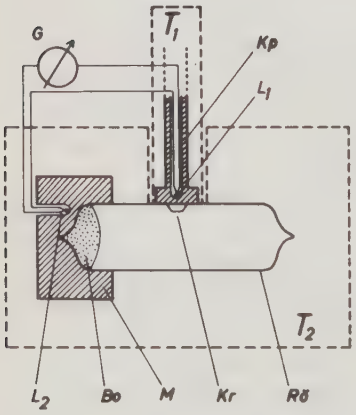
Beim Arsenolith wurden die Versuchsröhrchen nach zwei Verfahren hergestellt (vgl. Kap. VIII):

a) Die Ausgangssubstanz wurde in einem einfachen Sublimationsgang in nicht ausgeheizte Glasröhrchen einsublimiert. (Glaswolle wurde beim Arsenolith nicht verwendet.)

b) Die mehrfach vorsublimierte Substanz wurde nach mehreren Zwischensublimationen ohne Unterbrechung des Hochvakuums in die vorgereinigten und ausgeheizten Versuchsröhrchen einsublimiert. Das Verfahren entsprach dem Verfahren b) beim Urotropin. Das Ausheizen konnte hier jedoch wirkungsvoller angewendet werden, da Arsenolith bei höheren Temperaturen sublimiert und bei den Ausheiztemperaturen keine Gefahr der Zersetzung der Substanz besteht.

c) Apparatur

Die für die Wachstumsversuche benutzte Apparatur geht auf eine zuerst von Stranski und Honigmann (1950) verwende-



T_1 Temperatur der Kühlplatte
T_2 Temperatur des Wachstumsofens
L_1, L_2 Lötstellen des Thermoelements
G Galvanometer
Rö Versuchsröhrchen
Bo Bodenkörper
Kr Kristall
Kp Kühlstab mit Kühlplatte
M zusätzlicher Metallmantel um einen Teil des Versuchsröhrchens

Die gestrichelten Umrisse sollen die beiden Temperaturbereiche andeuten (Metallblockthermostat I und II in Abb. 8b).

Abb. 8a Schematische Darstellung des Züchtungsverfahrens

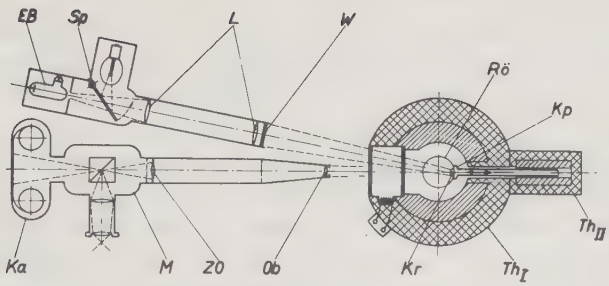


Abb. 8b Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

Eb Elektronenblitzröhre
Sp schwenkbarer Spiegel
L Linsen
W Wärmeschutzfilter
Rö Versuchsröhrchen
Kp Kühlplatte
Kr Kristall
Ka Kamera
M Mikroaufsatz
ZO Photookular
Ob Objektiv
Th_I Metallblockthermostat I
Th_{II} Metallblockthermostat II

te Anordnung zurück. Sie ist für weitere Untersuchungen mehrfach verbessert worden (Honigmann 1954; Honigmann und Heyer 1955, 1957). Abb. 8a und 8b geben die Anordnung schematisch wieder. Die Versuchsröhrchen befinden sich in der axialen Bohrung eines zylindrischen Metallblockthermostaten mit der Temperatur T_2. Durch einen Kühlstab mit abschließender Kühlplatte, der wärmeisoliert durch eine radiale Bohrung des Thermostaten eingeführt wird, kann ein etwa 2 cm^2 großer Teil der Glaswand des Versuchsröhrchens auf die Temperatur T_1 gebracht werden. Die Temperatur dieses Kühlstabes wird durch einen zweiten Metallblockthermostaten geregelt. Die Kontrolle der Temperaturdifferenz zwischen T_2 und T_1 erfolgt durch ein Thermoelement, dessen Lötstellen in der Kühlplatte und in einem Metallring nahe am Bodenkörper angebracht sind. Durch eine weitere radiale Bohrung kann der Kristall im Ofen beobachtet und photographiert werden. Die photographische Aufnahme der wachsenden Kristalle und die Registrierung der Temperaturdifferenz kann automatisch in vorgegebenen Zeitintervallen erfolgen, so daß z.B. Versuche bei sehr kleinen Übersättigungen bis zu mehreren Wochen ausgedehnt werden konnten.

d) Versuchsdurchführung und Auswertung

Zu Beginn eines Versuchs muß zunächst an dem von der Kühlplatte berührten Teil der Glaswand ein Keim erzeugt werden. Dazu ist eine relativ große Übersättigung erforderlich. Durch eine Begrenzung der Zeitdauer, in der die entsprechende Temperaturdifferenz wirksam ist, läßt sich meist erreichen, daß nur ein einzelner Keim entsteht[1]. Haben sich jedoch mehrere Keime gebildet, so können diese durch die Erhöhung der Temperatur T_1 über T_2 hinaus wieder abgedampft werden. Nach der Keimbildung[2] wird $T_2 - T_1$ auf die für den jeweiligen Wachstumsversuch gewünschte Differenz gesenkt. Der Kristall wird nun in geeigneten Zeitabständen photographiert. Soll der Versuch beendet werden, z.B. weil der Kristall stark fehlerhaft geworden ist, so kann der Kristall nach Erhöhung von T_1 zum Bodenkörper zurücksublimiert werden.

Zur Auswertung werden die Negative projiziert. Aus der Verschiebung der Kristallkanten von Aufnahme zu Aufnahme kann die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt werden. Um nicht nur Mittelwerte gegenüberliegender Flächen, sondern die Wachstumsgeschwindigkeit jeder einzelnen Fläche angeben zu können, ist ein Bezugspunkt notwendig, von dem aus die einzelnen Strecken gemessen werden können. Ein geeignetes Bezugssystem wurde durch Einätzen eines Strichgitters in den für das Wachstum benutzten Teil der Röhrchenwand gewonnen.

---

1) Auch unter den genannten Umständen ist die Bildung einzelner oder einiger weniger Keime nur denkbar, wenn an der Glaswand aktive Zentren vorhanden sind, die in etwas verschiedenem Maße die Keimbildungsarbeit herabsetzen.

2) Dieses bereits sichtbare Ausgangskriställchen von 0,1 bis 0,2 mm Ø ist natürlich kein Keim im thermodynamischen Sinne mehr.

2) Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit bei konstanter Übersättigung

a) Ergebnisse beim Urotropin

Die Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit wurden beim Urotropin bei 50°, 70° und 90°C durchgeführt. Die angewendeten Temperaturdifferenzen lagen zwischen 0,05 und 5°. Dem entsprechen relative Übersättigungen von 0,004 bis 0,3 (vgl. Tabelle 1).

Die Keimbildung erfolgte bei einem ΔT_k von 5° - 20°. Die Werte wiesen für verschiedene Röhrchen größere Unterschiede auf und schwankten auch bei ein und demselben Röhrchen von Versuch zu Versuch. In den fremdstoffärmeren Röhrchen (b- und c-Röhrchen) waren die Schwankungen geringer als in den stärker fremdstoffhaltigen (a-Röhrchen). Die Keimbildung trat vorzugsweise an bestimmten aktiven Zentren der Glasoberfläche auf. Eine Vorzugsrichtung der Orientierung zur Unterlage konnte nicht beobachtet werden. Jedoch hatten die an dem gleichen aktiven Zentrum auftretenden Keime meist die gleiche Orientierung. Zum Zweck der Auswertung wurden die auftretenden Orientierungen in drei Grenzfälle aufgeteilt (vgl. Abb. 9).

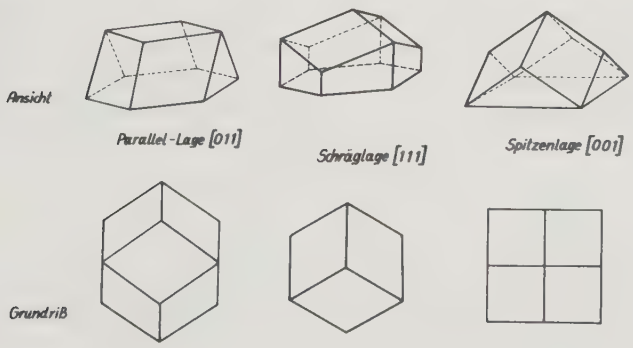


Abb. 9 Grenzfälle der Orientierung zur Unterlage beim Urotropin. Die angegebenen Richtungen bedeuten die Projektionsrichtung.

Als Wachstumsform trat beim Urotropin der Rhombendodekaeder {011} auf, an dem unter bestimmten Voraussetzungen noch {001} und {211} zusätzlich erschienen (vgl. weiter unten).

Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde für die (011)-Flächen berücksichtigt, die senkrecht oder zumindest relativ steil zur Unterlage standen. Je nach der Orientierung zur Unterlage waren dies 4 oder 6 Flächen (vgl. Abb. 9). Bei denjenigen Flächen, die eine stärkere Neigung gegen die Senkrechte aufwiesen[1], mußte die aus der Projektion ermittelte Fortschreitgeschwindigkeit in die Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung der Flächennormalen umgerechnet werden.

Bei den Wachstumsversuchen bei konstanter Übersättigung ließ sich trotz zahlreicher Unterschiede in den einzelnen Versuchen eine qualitative Übereinstimmung erkennen. Dieser charakteristische Wachstumsverlauf, der in Abb. 10 in einem Weg - Zeit - Diagramm schematisch dargestellt ist, kann folgendermaßen beschrieben werden:

Im Anfangsstadium wachsen alle Flächen mit einer relativ geringen Geschwindigkeit (ungestörtes Wachstum, WG_n). Dabei sind die Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen (011)-Flächen nicht gleich. Die Unterschiede können bis zu 100% betragen. Aber auch die Wachstumsgeschwindigkeit einer einzelnen Fläche ist nicht konstant, sondern erfährt gelegentlich und ohne Zusammenhang mit anderen Flächen Änderungen, die ebenfalls bis zu 100% betragen können. Die neuen Geschwindigkeiten können wieder über längere Zeiten beibehalten werden. Die beobachteten Änderungen liegen in beiden Fällen außerhalb der Meßungenauigkeiten. Die Kristalle sind in diesem Wachstumsstadium - soweit mikroskopisch erkennbar - fehlerlos. Die Wachstumsform ist unabhängig von der Herstellung {011}.

---

[1] Das ist stets bei 4 Flächen der Parallellage der Fall, trifft aber auch für andere Flächen zu, wenn der Kristall eine von den in Abb. 9 skizzierten Grenzfällen stärker abweichende Orientierung besitzt. Die Parallellage ist besonders häufig. (Bei einer statistischen Verteilung müßte sich die Anzahl der drei skizzierten Lagen wie 12 : 8 : 6 verhalten.)

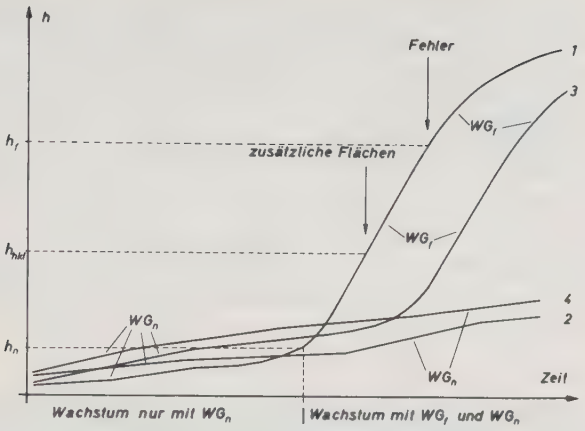


Abb. 10 Schematische Darstellung des beobachteten Wachstumsverlaufes.

WG Wachstumsgeschwindigkeit (Erläuterungen der Indices im Text).
1, 2, 3, 4 einzelne (011)-Flächen.
h_f , h_{hkl} , h_n Zentraldistanz der Fläche 1 beim Übergang zum gestörten Wachstum, bei der Ausbildung zusätzlicher Flächen und beim Auftreten sichtbarer Fehler.

Ein zweites Wachstumsstadium wird durch einen relativ raschen Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit, den eine oder mehrere Flächen ohne erkennbare äußere Ursache erfahren, eingeleitet (gestörtes Wachstum). Die maximalen Wachstumsgeschwindigkeiten ($WG_{f'}$) sind etwa zwei bis fünfmal größer als die ursprünglichen Werte. Die Wachstumsgeschwindigkeit der übrigen Flächen ist zunächst unverändert. Im weiteren Verlauf des Wachstums gehen sie jedoch früher oder später auch zum gestörten Wachstum über. Der Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit ist in diesem Fall meist nicht mehr so ausgeprägt. Im Endstadium wachsen alle Flächen mit WG_f .

Die starke Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit ist in jedem Falle ein irreversibler Vorgang. Zwar nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit im Endstadium wieder etwas ab ($WG_{f'} \rightarrow WG_f$), sie bleibt aber stets größer als im Anfangsstadium.

Der Übergang zum gestörten Wachtum ist von zwei Vorgängen begleitet, die sich einige Zeit nach der Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit beobachten lassen.

Zunächst treten an dem bisher nur von {011} begrenzten Kristall weitere Flächenarten auf. Diese Beobachtung wird jedoch nur in den b- und c-Röhrchen gemacht.

Sodann werden - meist einige Zeit nach der Änderung der Wachstumsform - an dem bisher von glatten Flächen begrenzten Kristall Fehler sichtbar. Die Fehler erscheinen zuerst auf den Flächen, die auch zuerst von einem Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit betroffen wurden. Während des weiteren Wachstums breiten sie sich aus, greifen auf Nachbarflächen über und erfassen schließlich den ganzen Kristall.

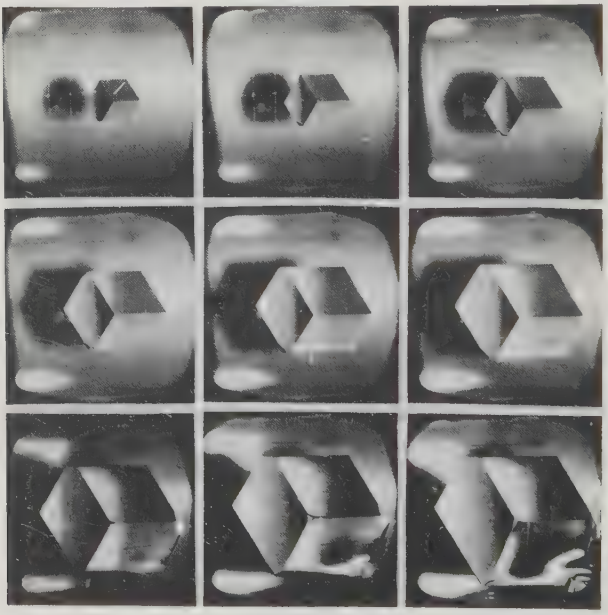


Abb. 11 Wachstum eines Urotropin-Kristalles bei T = 70°C und $\Delta T = 2{,}2°$ in einem a-Röhrchen. Die Bilder sind im Abstand von 15 min aufgenommen. Der Kristall ist in Schräglage aufgewachsen. Es treten nur (011)-Flächen auf. Vergrößerung 3-fach.

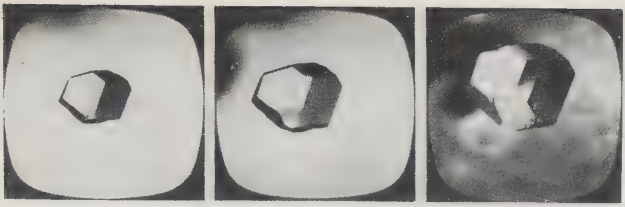


Abb. 12 Wachstum eines Urotropin-Kristalles bei T = 90°C und $\Delta T = 0{,}12^{0}$ in einem b-Röhrchen. Bildfolge: 20 min. Der Kristall ist annähernd in Parallellage aufgewachsen. Neben {011} treten zusätzlich {001} und {211} auf. Vergrößerung 9-fach.

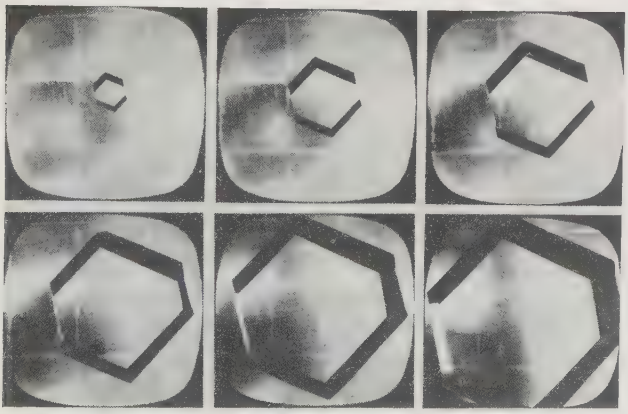


Abb. 13 Wachstum eines Urotropin-Kristalles bei T = 70°C und $\Delta T = 2{,}2^{0}$ in einem c-Röhrchen. Bildfolge: 15 min. Der Kristall ist in Parallellage aufgewachsen. Neben {011} tritt noch {001} auf. Vergrößerung 9-fach.

Der im Voranstehenden geschilderte typische Wachstumsverlauf, für den die Abb. 11 bis 15 Beispiele geben, ist verhältnismäßig wenig von der angewendeten Übersättigung, der Versuchstemperatur und der benutzten Röhrchensorte abhängig. Wesentliche Unterschiede ergeben sich nur hinsichtlich der Wachstumsform (vgl. Kap. VI).

Von besonderem Interesse ist die Frage, ob die Kristall-

größe l_n [1], bis zu der die Kristalle ungestört wachsen, in erkennbarer Weise von den Versuchsbedingungen abhängt. Eine Feststellung wird dadurch sehr erschwert, daß l_n bei gleichen Wachstumsbedingungen außerordentlich starken Schwankungen unterworfen ist. Die früher geäußerte Vermutung (Heyer 1955), daß l_n umso größer wird, je kleiner die Übersättigung beim Wachstum ist, ließ sich nicht bestätigen. Es ist keinerlei Abhängigkeit von der angewendeten Übersättigung zu erkennen. Dagegen scheint ein schwacher Zusammenhang mit der Versuchstemperatur in dem Sinne zu bestehen, daß l_n mit zunehmender Wachstumstemperatur größer wird. Ebenso sind Anhaltspunkte für eine Abhängigkeit von der Orientierung des Kri-

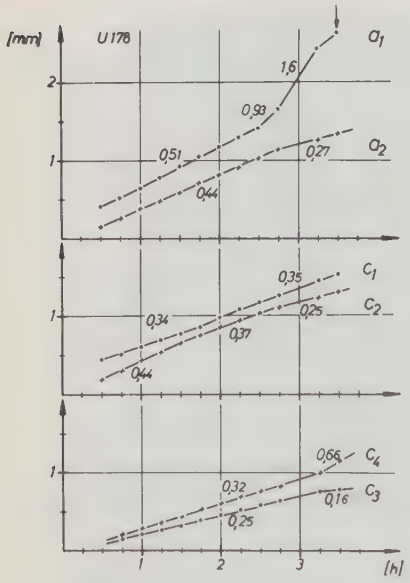


Abb. 14 Weg-Zeit-Diagramm für einzelne (011)-Flächen eines Urotropin-Kristalles. Wachstum bei 70°C und $\Delta T = 2{,}2^0$ in einem a-Röhrchen. Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die Wachstumsgeschwindigkeit in mm/h. Der Pfeil gibt das erste Auftreten sichtbarer Fehler an.

---

1) Mit l wird der jeweils größte am Kristall vorhandene Abstand gegenüberliegender paralleler Flächen bezeichnet. l_n bezieht sich auf den Zeitpunkt des Überganges zum gestörten Wachstum.

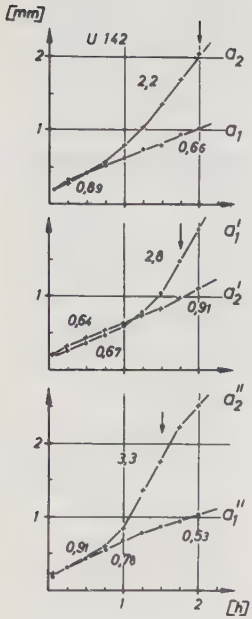


Abb. 15 Weg-Zeit-Diagramm für einzelne (011)-Flächen eines Urotropin-Kristalles beim Wachstum in einem b-Röhrchen. Bedingungen wie bei Abb. 14.

stalles zur Glasunterlage zu erkennen. Reine Schräg- und Parallellagen führen zu hohen l_n-Werten, während Spitzen- und Zwischenlagen meist ein geringeres l_n zur Folge haben. Eindeutig ist jedoch der Zusammenhang zwischen l_n und der Herstellungsweise der Versuchsröhrchen. In a-Röhrchen, die den größten Fremdstoffgehalt aufweisen, ist l_n am größten. In b-Röhrchen werden geringere und in c-Röhrchen erheblich geringere Werte gefunden.

b) Ergebnisse beim Arsenolith

Beim Arsenolith wurde die Wachstumsgeschwindigkeit in erster Linie bei 180° gemessen. Daneben wurden Versuche bei 150° und 210° ausgeführt. Die angewendeten Temperaturdifferenzen lagen zwischen 0,03° und 3°. Die entsprechenden relativen Übersättigungen sind 0,0018 und 0,23.

Die zur Keimbildung notwendige Temperaturdifferenz war beim Arsenolith größer als beim Urotropin. Sie schwankte zwischen 10° und 50°, lag jedoch meist zwischen 20° bis 30°. Die Unterschiede waren auch hier in den fremdstoffärmeren Röhrchen geringer. Für die Orientierung zur Unterlage gilt das beim Urotropin Gesagte. Zweckmäßigerweise unterscheidet man auch hier drei Grenzlagen, die in Abb. 16 skizziert sind.

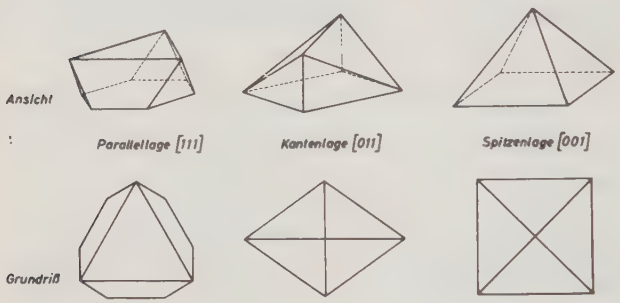


Abb. 16 Grenzfälle der Orientierung zur Unterlage beim Arsenolith. Die angegebenen Richtungen bedeuten die Projektionsrichtung.

Als Wachstumsform wurde beim Arsenolith das Oktaeder {111} erhalten, an dem {011} zusätzlich auftreten kann.

Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde für einzelne (111)-Flächen bestimmt. Ebenso wie beim Urotropin wurden nur diejenigen (111)-Flächen berücksichtigt, die senkrecht oder nahezu senkrecht zur Unterlage standen.

Beim Arsenolith konnten in gleicher Weise wie beim Urotropin zwei Wachstumsstadien unterschieden werden. Die Anstiege der Wachstumsgeschwindigkeit waren jedoch weniger ausgeprägt. Der Übergang zum gestörten Wachstum war wieder mit einer Ausbildung sichtbarer Fehler und einer Änderung der Wachstumsform verbunden. Die Änderung der Wachstumsform, die

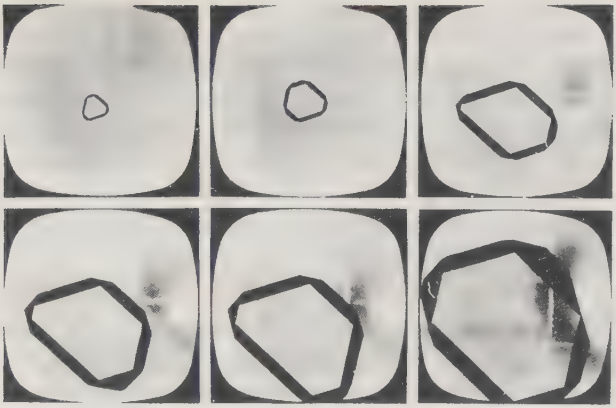


Abb. 17 Wachstum eines Arsenolith-Kristalles bei T = 180° und $\Delta T = 0{,}18^{\circ}$. Bildfolge: 6 Std. Der Kristall ist in Parallellage aufgewachsen. Es ist nur {111} vorhanden. Vergrößerung 9-fach.

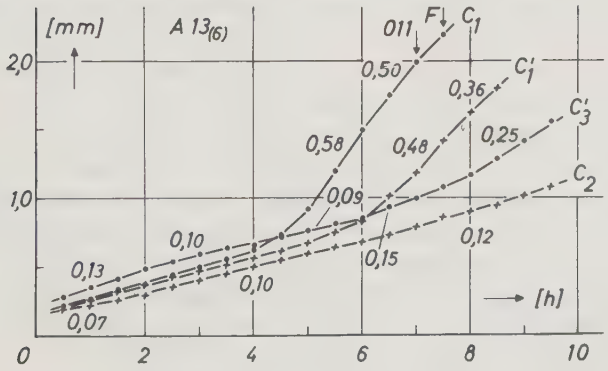


Abb. 18 Weg-Zeit-Diagramm einzelner (111)-Flächen eines Arsenolith-Kristalles. Wachstum bei T = 180° und $\Delta T = 0{,}18^{\circ}$. Die Zahlen an den Kurven geben die Wachstumsgeschwindigkeit in mm/h an. Die Pfeile weisen auf den Beginn der Fehlerbildung und auf das erste Auftreten von {011} hin.

in diesem Falle in einem zusätzlichen Auftreten von {011} bestand[1], war im Gegensatz zum Urotropin unabhängig von der Herstellungsweise der Versuchsröhrchen.

Abb. 17 und 18 geben Beispiele für den Wachstumsablauf beim Arsenolith.

3) Die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Übersättigung

Die voranstehend geschilderten Versuche haben gezeigt, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen bei konstanter Übersättigung nicht nur Schwankungen unterworfen sind, sondern sich beim normalen und gestörten Wachstum grundsätzlich unterscheiden. Dieses Ergebnis legt nahe, daß man bei der experimentellen Bestimmung der Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung die Wachstumsgeschwindigkeiten in beiden Stadien getrennt berücksichtigen muß. Aus diesem Grunde wurde nicht nach der bisher mehrfach angewendeten Methode verfahren, einen Kristall nacheinander bei verschiedenen Übersättigungen wachsen zu lassen, sondern es wurde für jede Übersättigung ein neuer Wachstumsversuch durchgeführt. Bei einer Änderung der Übersättigung während eines Versuches wäre unklar geblieben, ob auftretende Unterschiede der Wachstumsgeschwindigkeiten nur auf eine Änderung der Übersättigung oder auch auf einen Übergang zum gestörten Wachstum zurückzuführen seien. Demgegenüber lassen sich bei der angewendeten Methode die beiden Wachstumsstadien auseinanderhalten. Außerdem werden für jede einzelne Übersättigung Wachstumsgeschwindigkeiten in beiden Wachstumsstadien erhalten. Ein Nachteil ist lediglich, daß die Messungen an verschiedenen Kristallen erfolgen.

Für die Auswertung wurden in jedem Versuch die Mittelwerte $\overline{WG}_n$ und $\overline{WG}_f$ gebildet, die als charakteristisch für die Wachstumsgeschwindigkeit in den beiden Wachstumsstadien

---

[1] In einigen Versuchen wurde noch {331} beobachtet.

angesehen wurden. Zur Bestimmung von $\overline{WG}_n$ wird zunächst für jede einzelne Fläche ein Mittelwert der Wachstumsgeschwindigkeiten während ihres normalen Wachstums gebildet. Dann wird über alle an dem betreffenden Kristall vermessenen Flächen gemittelt. $\overline{WG}_{f'}$ ist der Mittelwert aus den maximalen Wachstumsgeschwindigkeiten, die die einzelnen Flächen beim gestörten Wachstum erreichen.

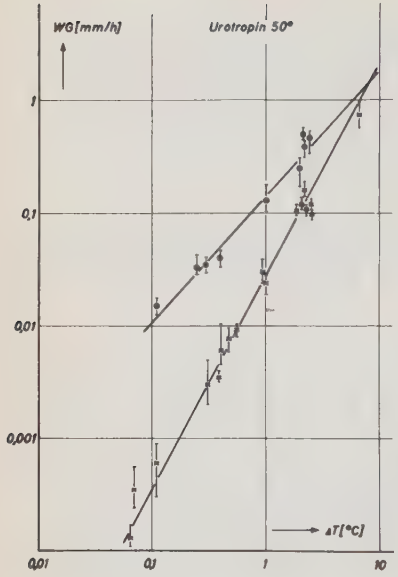
$\overline{WG}_n$ und $\overline{WG}_{f'}$ wurden in doppelt logarithmischer Darstellung gegen die Temperaturdifferenz aufgetragen. ΔT ist jedoch entsprechend

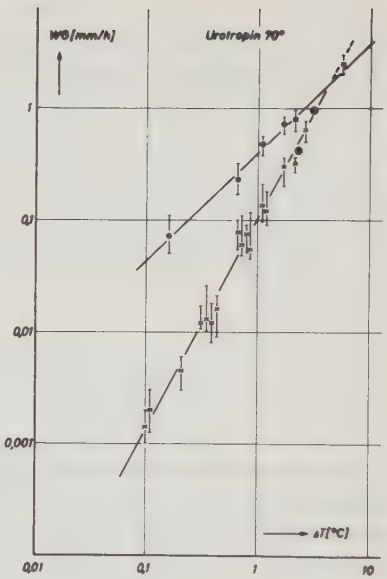
$$\frac{\Delta p}{p} \approx \frac{\lambda \Delta T}{R T^2} = B \Delta T \qquad (21)$$

der relativen Übersättigung ($\Delta p/p$) annähernd proportional. Dabei bedeuten λ die molare Verdampfungswärme und R die allgemeine Gaskonstante. Für die bei den Wachstumsversuchen verwendeten Temperaturdifferenzen ist die Näherung ausreichend (der Fehler beträgt bei $\Delta T = 1^\circ$ etwa 3%). In Tabelle 1 sind der Umrechnungsfaktor B für die benutzten Substanzen und Temperaturen sowie die verwendeten λ-Werte angegeben.

Tabelle 1

Substanz	Temp.	B	λ
Urotropin	50°	0,087	18,00 kcal (Klipping 1954)
	70°	0,077	
	90°	0,070	
Arsenolith	150°	0,070	24,93 kcal (Karutz 1957)
	180°	0,061	
	210°	0,054	





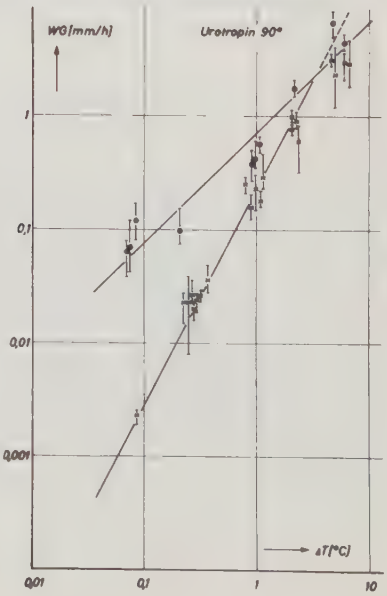


Abb. 19, 20 und 21
WG = f(ΔT) für Urotropin bei 50°, 70° und 90° in doppelt logarithmischer Darstellung. Meßwerte ungestört (x) und gestört (I) wachsender Flächen aus Wachstumsversuchen in demselben Röhrchen

a) Ergebnisse beim Urotropin

In Abb. 19 bis 21 sind die $\overline{WG}_n$- und $\overline{WG}_{f'}$-Werte zusammengestellt, die aus zahlreichen Wachstumsversuchen bei 50°, 70° und 90° in demselben Versuchsröhrchen (einem a-Röhrchen) erhalten wurden. $\overline{WG}_n$ mit den höchsten und niedrigsten Einzelwerten wird durch $\overline{\underline{\mathrm{I}}}$ dargestellt. $\underline{\mathrm{I}}$ ist das entsprechende Zeichen für $\overline{WG}_{f'}$. In ⊗ (Abb. 20) sind zahlreiche $\overline{WG}_n$-Werte aus älteren Versuchen zusammengefaßt, die mit einem anderen Wachstumsofen durchgeführt wurden.

Aus den Abb. 19 bis 21 ersieht man, daß die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung sich für die ungestört und die gestört wachsenden Flächen unterscheidet. Die $\overline{WG}_n$-Werte lassen sich in der doppelt logarithmischen Darstellung durch eine Gerade mit der Steigung ~ 2 verbinden. Die $\overline{WG}_{f'}$-Werte dagegen liegen annähernd auf einer Geraden mit der Steigung 1. Die Wachstumsgeschwindigkeit läßt sich daher als Potenzfunktion

$$WG = \text{const } (\Delta T)^n \qquad (22)$$

darstellen, deren Exponent für die ungestörten Flächen den Wert ~ 2 und für die gestörten Flächen den Wert ~ 1 hat.

Die in Abb. 19 bis 21 eingezeichneten Geraden wurden durch Ausgleichsrechnungen ermittelt. Sie sind in Abb. 22 noch einmal zusammenfassend dargestellt. Die zugehörigen Werte für die Konstante und den Exponenten entsprechend (22) sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Für Temperaturdifferenzen unterhalb 0,05° (entsprechend einem $\Delta p/p$ von 0,004) ließen sich mit der vorhandenen Apparatur die Wachstumsgeschwindigkeiten nicht mehr ausreichend genau bestimmen. Auch bei Temperaturdifferenzen oberhalb von 3 - 5° konnten keine brauchbaren Messungen durchgeführt werden, da bei diesen Übersättigungen bereits Neukeimbildung auftritt.

Abb. 23 ist eine Zusammenfassung von Wachstumsversuchen in je einem a-, b- und c-Röhrchen bei 70°. Es sind nur die durch Ausgleichsrechnungen erhaltenen Geraden eingezeichnet.

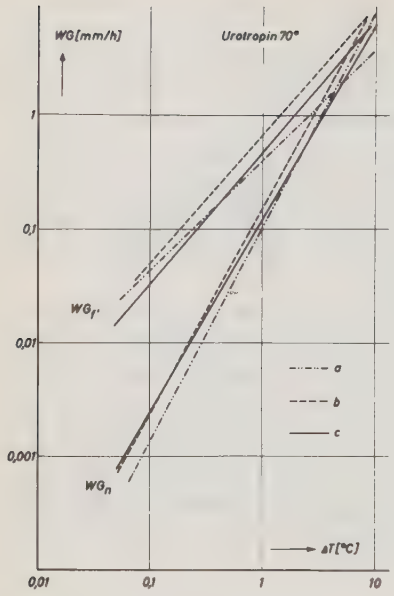


Abb.22 WG = f(ΔT) für Urotropin bei 50°, 70° und 90°.

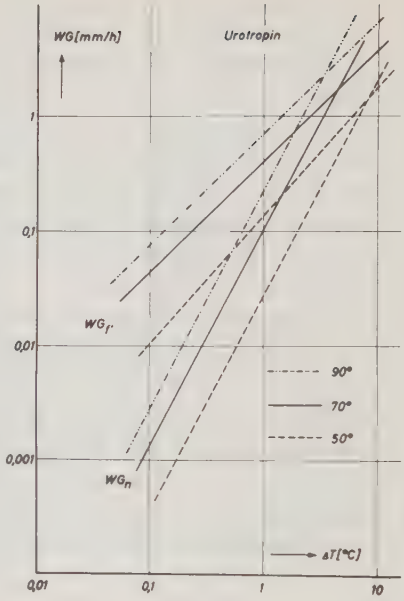


Abb.23 WG = f(ΔT) bei 70° für 3 Urotropin-Versuchsröhrchen verschiedener Herstellungsweise.

Tabelle 2 Konstanten und Exponenten für WG = f(ΔT) entsprechend Gleichung (22). Die Konstanten gelten für die Angaben von WG in mm/h.

		$\overline{WG}_n$		$\overline{WG}_{f'}$	
Substanz	T	const.	n	const.	n
Urotropin	50°	0,027	1,88	0,13	1,15
	70°	0,11	1,89	0,40	0,97
	90°	0,23	1,91	0,71	0,97
Arsenolith	150°	0,014	-	0,13	-
	180°	0,11	1,80	0,56	0,91
	210°	0,31	-	0,70	-

Man sieht, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten in Röhrchen verschiedener Herstellungsweise nicht sehr stark differieren, ganz im Gegensatz zu den ausgeprägten Unterschieden in der Wachstumsform. Die geringen Abweichungen reichen nicht aus, um eine Aussage über den Zusammenhang zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit und dem durch die Herstellungsweise bedingten Fremdstoffgehalt der Röhrchen zu machen.

b) Ergebnisse beim Arsenolith

In Abb. 24 sind die Ergebnisse von Wachstumsversuchen, die in einem Arsenolith-Röhrchen bei 180°C durchgeführt wurden, zusammengefaßt. Die Mittelwerte sind in gleicher Weise wie beim Urotropin gebildet worden. Die in Abb. 24 eingezeichneten Geraden wurden wieder durch Ausgleichsrechnungen gewonnen. Bei den $\overline{WG}_n$-Werten berücksichtigt die gestrichelte Kurve alle Meßwerte, während bei der stark ausgezogenen Kur-

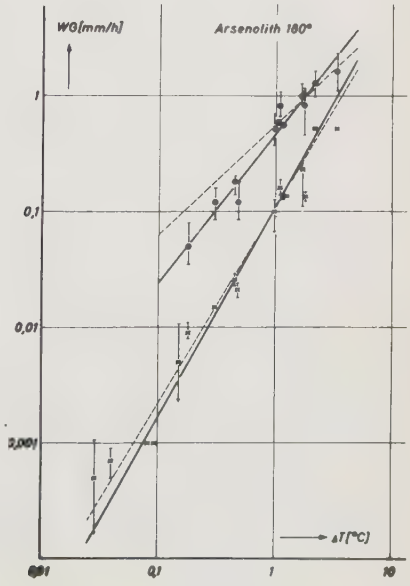


Abb. 24 WG = f(ΔT) für Arsenolith bei 180°. ⊼: WG_n-Werte, I : WG_f'-Werte.

ve die beiden Meßwerte unter $0{,}05^{\circ}$ wegen des hier schon sehr großen relativen Fehlers unberücksichtigt blieben. Bei den $\overline{WG}_{f'}$-Werten umfaßt die ausgezogene Kurve alle Meßwerte, während die gestrichelte Kurve nur die Werte für $\Delta T \geq 1^{\circ}$ berücksichtigt.

Die sich aus den Arsenolithversuchen bei 180° ergebende Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung entspricht weitgehend der beim Urotropin erhaltenen. $\overline{WG}_{n}$ und $\overline{WG}_{f'}$ lassen sich deshalb ebenfalls durch (22) darstellen. Die Werte für die Konstante und den Exponenten sind bereits in Tabelle 2 aufgeführt.

Bei 150° und 210° sind nur einige Versuche gemacht worden. Aus ihnen konnten die Konstanten für (22) entnommen werden. Für eine Bestimmung der Exponenten reichten die Meßwerte jedoch nicht aus.

Die Wachstumsgeschwindigkeit unterscheidet sich in Versuchsröhrchen verschiedener Herstellungsweise noch weniger als beim Urotropin.

IV. Diskussion der gemessenen Wachstumsgeschwindigkeiten

1) Ungestörtes und gestörtes Wachstum

Der bei den Wachstumsversuchen bei konstanter Übersättigung beobachtete irreversible Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit während des Wachstumsablaufes führte dazu, die gemessenen Wachstumsgeschwindigkeiten zwei Wachstumsstadien zuzuordnen, die als ungestörtes und gestörtes Wachstum bezeichnet wurden.

Andeutungen für ähnliche spezifische Unterschiede der Wachstumsgeschwindigkeit bei konstanter Übersättigung sind zwar schon früher gemacht, aber nicht näher untersucht worden. So stellten z.B. Volmer und Schultze (1931) fest, daß die Wachstumsgeschwindigkeit an fehlerhaften Kristallen stets größer als an gut ausgebildeten ist. Im allgemeinen wurden jedoch nur mehr oder weniger ausgeprägte Änderungen der Wachstumsgeschwindigkeit beobachtet, wie sie auch bei den vorliegenden Versuchen während des ungestörten Wachstums auftraten (z.B. Humphreys-Owen 1949; Shaw und Mason 1955)

Für eine Erklärung der starken Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit beim Übergang zum gestörten Wachstum scheidet eine zufällige Änderung der Versuchsbedingungen wegen der Größe des Effektes als Ursache aus. Außerdem könnte dadurch nicht erklärt werden, daß z.B. nur eine Fläche eine starke Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit erfährt, während die übrigen Flächen des gleichen Kristalles ungestört weiter wachsen. Der Übergang zum gestörten Wachstum muß also auf einer Änderung des Wachstumsmechanismusses beruhen.

Bei den ungestört wachsenden Flächen ist die Wachstumsgeschwindigkeit ungefähr dem Quadrat der Übersättigung proportional. Dieses Ergebnis schließt sowohl ein Wachstum über zweidimensionale Keime wie ein nur durch die Stoßzahl bedingtes Wachstum aus. Eine mögliche Deutung stellt der im I. Kapitel behandelte Ansatz für das Realkristallwachstum dar, bei dem die Oberflächendiffusion geschwindigkeitsbe-

stimmend wird. Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung sollte dann durch Gleichung (11a) gegeben sein.

Für die gestört wachsenden Flächen wird annähernd eine direkte Proportionalität zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Übersättigung beobachtet. Dieser Befund spricht für ein von der gaskinetischen Stoßzahl abhängiges Wachstum. Ein solcher Mechanismus sollte aber nach dem erwähnten Ansatz erst bei höheren Übersättigungen (oberhalb $(\Delta p/p)^*$) möglich sein. Die Beobachtung eines stoßzahlabhängigen Wachstumsmechanismusses in demselben Übersättigungsbereich wie dem der quadratischen Beziehung steht also zunächst mit der Theorie im Widerspruch.

Eine lineare Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung ist nur denkbar, wenn die Oberflächendiffusion keine geschwindigkeitsbestimmende Rolle für das Wachstum spielt. Der Abstand der Wachstumsstufen muß daher so klein sein, daß alle auf die Fläche auftreffenden Bausteine auch die Stufen erreichen. Diese Bedingung ist normalerweise unterhalb der Übergangsübersättigung $(\Delta p/p)^*$ gerade nicht erfüllt. Wenn jedoch die Versetzungsdichte sehr groß ist, dann können sich Gruppen von Versetzungen[1] bilden, in denen der Abstand der Versetzungen kleiner als $2\pi r_k$ ist. Wenn in einer solchen Gruppe ein Überschuß von ε gleichsinnigen Versetzungen vorhanden ist, wird der Stufenabstand auf $1/\varepsilon$ verringert (vgl. Kap. I).

Macht man jetzt die plausible Annahme, daß die Versetzungsdichte während des Wachstums allmählich zunimmt, so läßt sich der Übergang zum gestörten Wachstum folgendermaßen erklären:

Zunächst wächst der Kristall mit relativ geringer Geschwindigkeit. Solange der Abstand der Versetzungen groß gegenüber $2\pi r_k$ ist, bleibt eine Vergrößerung der Versetzungsdichte ohne Einfluß auf die Wachstumsgeschwindigkeit. Da die Versetzungen nicht in Wechselwirkung treten können, zerfällt

---

[1] Für die folgenden Betrachtungen spielen nur Schraubenversetzungen eine Rolle.

die Fläche in eine entsprechende Zahl von Einzelgebieten, in denen einzelne Versetzungen wirksam sind. Wenn mit zunehmender Versetzungsdichte der Abstand einzelner Versetzungen kleiner wird als $2\pi r_k$, werden sich, wie oben dargelegt, Gruppen von Versetzungen bilden, die zusammenwirken. Die Gruppe mit dem höchsten Wert von ε wird dabei die Wachstumsgeschwindigkeit der Fläche bestimmen. Nimmt die Versetzungsdichte weiter zu, wird die Wachstumsgeschwindigkeit rasch ansteigen.

Die Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit durch geeignete Versetzungsgruppen kann aber nur bis zu der durch den linearen Zusammenhang gegebenen Kurve erfolgen, da die lineare Beziehung ja gerade die Wachstumsgeschwindigkeit für den Fall angibt, daß infolge der Oberflächendiffusion alle auf die Fläche auftreffenden Bausteine die Wachstumsstufen erreichen. Wie man aus Abb. 25 unmittelbar ersieht, hat die Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit der ungestörten Flächen bis zur linearen Beziehung eine Verschiebung der Übergangsübersättigung zu kleineren Werten zur Folge. Für $\varepsilon = n$ wird $(\Delta p/p)^*$ auf $(\Delta p/p)^*_n$ erniedrigt. Das bedeutet, daß z.B. eine Fläche, die bei der Übersättigung $(\Delta p/p)_a$ zunächst nach dem quadratischen Gesetz mit WG_n wuchs, nach der Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit entsprechend der linearen Beziehung mit WG_f, wächst. Es hat sich also während des Überganges zum gestörten Wachstum der Gültigkeitsbereich der

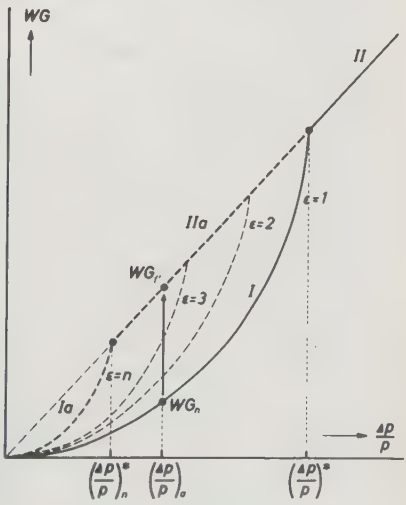


Abb. 25 Schematische Darstellung des Überganges zum gestörten Wachstum (vgl. auch Abb. 2)

beiden Wachstumsmechanismen verschoben.

Die entwickelte Vorstellung erklärt somit bei der einfachen Annahme einer allmählichen Zunahme der Versetzungsdichte den relativ raschen Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit, nachdem der Kristall längere Zeit mit geringer Wachstumsgeschwindigkeit gewachsen ist. Ebenso wird die Beobachtung beider Wachstumsmechanismen in demselben Übersättigungsbereich verständlich. Unklar bleibt, weshalb die Wachstumsgeschwindigkeit der gestörten Flächen im weiteren Verlauf des Wachstums wieder etwas abnimmt. Möglicherweise spielen hier Vergröberungsvorgänge eine Rolle. Durch die Vereinigung mehrerer niedriger Wachstumsstufen zu einer hohen Stufe würde der Stufenabstand wieder größer werden.

Um die gegebene Deutung zu stützen, sind weitere experimentelle Angaben nötig. Wichtig wären vor allem Angaben über den Abstand und die Höhe der Wachstumsstufen während des Wachstumsvorganges und die Kenntnis der zeitlichen Veränderungen der Versetzungsdichte während des Wachstums. Beide Aufgaben konnten mit der vorhandenen Apparatur nicht untersucht werden.

Zur Frage der Versetzungsdichte konnte lediglich beim Arsenolith eine Abschätzung gemacht werden. Ein gezüchteter Arsenolith-Kristall wurde beim Abkühlen im Wachstumsofen bei relativ niedriger Temperatur (Dampfdruck $\sim 10^{-6}$ Torr) einer stark untersättigten Dampfphase ausgesetzt. Dabei bildeten sich Ätzgrübchen (vgl. Abb. 26). Es liegt hier ein Beispiel für die sogenannte thermische Ätzung vor (vgl. z.B. Hirth und Pound 1960). Die Ätzgrubendichte beträgt in

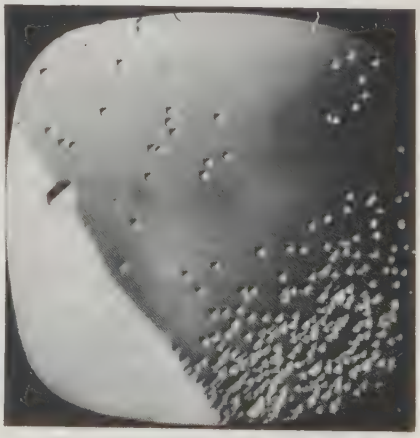


Abb. 26 Thermisch erzeugte Ätzgruben an einem Arsenolith-Kristall

dem durch den unteren rechten Teil der Abb. 26 wiedergegebenen Bereich der Kristalloberfläche $1{,}5 \cdot 10^5 / cm^2$. Berechnet man nun, welche Versetzungsdichte pro cm^2 (N_V) notwendig ist, um einen mittleren Versetzungsabstand $\overline{l_V}$ zu erhalten, der $\approx 2\pi r_k$ ist, so erhält man beim Arsenolith bei $\Delta T = 0{,}1^o$: $N_V \approx 1{,}6 \cdot 10^7$, bei $\Delta T = 1^o$: $N_V \approx 1{,}6 \cdot 10^9$. Hierbei ist eine regelmäßige Verteilung der Versetzungen angenommen worden. Berücksichtigt man, daß bei einer unregelmäßigen Verteilung eine wesentlich geringere Versetzungsdichte nötig ist, um Gruppen von Versetzungen zu erhalten, deren Abstand kleiner ist als $2\pi r_k$, so spricht die Abschätzung zumindest nicht gegen die entwickelte Vorstellung.

Nach der im vorigen Absatz gegebenen Abschätzung sollte der Übergang zum gestörten Wachstum von der Übersättigung abhängen. Und zwar sollte der Übergang bei höheren Übersättigungen erst bei größerer Versetzungsdichte erfolgen, weil r_k dann geringer ist. Danach wäre zu erwarten, daß die Kristalle bei höheren Übersättigungen länger fehlerfrei bleiben, bzw. daß die Kristallgröße l_n', bis zu der die Kristalle ungestört wachsen, größer ist.

Experimentell ist jedoch kein Zusammenhang zwischen der Übersättigung und l_n erkennbar. Eine Erklärung hierfür kann darin gesehen werden, daß der Kristall nach der Keimbildung eine Zeitlang unkontrolliert wächst, bis die Übersättigung auf den für den betreffenden Wachstumsversuch gewünschten Wert umgestellt ist. Diese Zeitspanne ist zwar relativ kurz, jedoch findet in ihr gerade ein Wachstum bei sehr hohen Übersättigungen statt. Es ist wahrscheinlich, daß durch unterschiedliche Versuchsbedingungen in dieser Periode ein größerer Einfluß auf den Störungsgrad der Kristalle ausgeübt wird als durch die vergleichsweise geringfügigen Variationen der Übersättigung beim eigentlichen Wachstumsversuch.

Mit der oben entwickelten Vorstellung über den Übergang zum gestörten Wachstum läßt sich auch die Kurve für die WG_f-Werte beim Arsenolith (vgl. Abb. 24) deuten. Beim Arsenolith ist bei einer Mittelung über alle WG_f-Werte der Exponent n in der Beziehung $WG = \text{const } (\Delta T)^n$ ungefähr 1,3. Berücksichtigt man aber nur die Werte oberhalb $\Delta T = 1^o$, so erhält man

einen Exponenten von $\sim 0{,}9$. Es liegt die Annahme nahe, daß beim Arsenolith $(\Delta p/p)^*_n$ bei $\Delta T \approx 1^\circ$ liegt. Bei Übersättigungen unterhalb $(\Delta p/p)^*_n$ ist auch für die fehlerhaften Flächen die Wachstumsgeschwindigkeit geringer als nach der linearen Beziehung.

Von Interesse wären Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit bei höheren Übersättigungen. Sie könnten Aufschluß darüber geben, ob für Flächen, die unterhalb $(\Delta p/p)^*$ ungestört wachsen würden, oberhalb $(\Delta p/p)^*$ tatsächlich ein linearer Zusammenhang mit der Übersättigung besteht. Außerdem ist die Frage interessant, ob der entsprechende Kondensationskoeffizient mit dem der gestört wachsenden Flächen unterhalb $(\Delta p/p)^*$ übereinstimmt. Mit den gewählten Versuchssubstanzen lassen sich jedoch solche Messungen nicht mehr einwandfrei durchführen, da bei den notwendigen hohen Übersättigungen bereits Neukeimbildung auftritt. Wegen der dann zahlreich wachsenden Kristalle wird die Angabe der Übersättigung relativ unsicher. Einige Messungen mit Urotropin bei Temperaturdifferenzen $> 5^\circ$ sprechen in der Tat für ein Einschwenken der $WG_n = f(\Delta T)$-Kurve in die WG_f'-Gerade bei $\Delta T \sim 5^\circ$.

2) Quantitativer Vergleich mit der Theorie

Um die Brauchbarkeit der theoretischen Vorstellungen über den Wachstumsmechanismus der ungestört und der gestört wachsenden Flächen weiter zu prüfen, wäre ein Vergleich zwischen den gemessenen WG_n- und WG_f'-Werten und den nach (11a) und (13a) berechneten WG_I- und WG_{II}-Werten wichtig. Eine vollständige Berechnung von WG_I und WG_{II} ist jedoch zur Zeit nicht möglich, da kein befriedigender Ansatz für die in (11a) und (13a) vorkommenden Faktoren ß und c_o bekannt ist. Hier soll deshalb so vorgegangen werden, daß das Produkt $ß \cdot c_o$, das den Kondensationskoeffizienten beim gestörten Wachstum, α_f darstellt (vgl. Abschnitt 4), aus den WG_f'-Werten entnommen wird. Es läßt sich nun wenigstens die Beziehung (11a) für die ungestört wachsenden Flächen prüfen.

Gleichung (11a) muß aber noch korrigiert werden, wenn

man der Tatsache Rechnung tragen will, daß das Wachstum in der Regel über mehrmolekulare Stufen erfolgt[1]. Zwar erwies sich bei der Herleitung von (11a) die Fortschreitgeschwindigkeit der Stufen in erster Näherung als von der Stufenhöhe unabhängig. Dies gilt jedoch nicht für den Stufenabstand s bzw. für den in s eingehenden Radius des Keimes r_k. Für einen Keim mit der Schichthöhe $b \cdot d_o$ ist Gleichung (10) abzuwandeln in:

$$(r_k)_b = \frac{\varsigma_b f_o}{b \cdot KT \ln \frac{p_b}{p_\infty}} \quad . \tag{23}$$

In einfachen Fällen (etwa beim einfach kubischen Gitter bei Wirkung nur 1.nächster Nachbarn) ist $\varsigma_b = b\varsigma_1$, wobei ς_1 die spezifische Randenergie einer einmolekularen Stufe bedeutet. Damit ändert sich in (11a) nichts. In der Regel wird jedoch bei nichtpolarer Bindung $\varsigma_b > b\varsigma_1$ sein[2]. Für das vorliegende Beispiel des Urotropins ergibt sich unter der Voraussetzung der Wirkung 1. und 2.nächster Nachbarn $\varsigma_b = (2b-1)\varsigma_1$ bzw.

$$\varsigma_b \approx {}^{2b}\varsigma_1 \quad , \tag{24}$$

wenn b nicht zu kleine Werte annimmt. Mit (24) ergibt sich für WG_I beim Wachstum über mehrmolekulare Schichten:

$$(WG_I)_b = \frac{1}{2} \; WG_I \tag{25}$$

---

1) Allgemein werden sowohl ein- wie vielmolekulare Wachstumsstufen beobachtet. Die Beobachtung vielmolekularer Stufen ist wesentlich häufiger. Bei den vorliegenden Versuchen konnten unter besonderen Beobachtungsbedingungen (wenn sich die betrachtete Fläche nahezu in Reflexionsstellung befand) ebenfalls Wachstumsschichten beobachtet werden. Diese Schichten müssen, um sichtbar zu werden, mindestens 1µ hoch sein, sind also vielmolekular.

2) Bei heteropolarer Bindung ist im allgemeinen $\varsigma_b < b\varsigma_1$

Eine weitere Korrektur von Gleichung (11a) wird notwendig, wenn man berücksichtigt, daß die Beziehung (8) für die Fortschreitgeschwindigkeit einer Stufe nur eine erste Näherung darstellt. Die Bausteine, die auf Gitterplätze zwischen Wachstumsstufen auftreffen, werden sich jedoch nicht bevorzugt auf die Stufen hin bewegen, sondern werden in alle Richtungen wandern. Dabei kann angenommen werden, daß Richtungen, die nicht mit bevorzugten Diffusionswegen zusammenfallen, durch geeignete Zick-Zack-Wege realisiert werden. Je weiter von der Stufe entfernt der Auftreffpunkt der Bausteine ist, um so geringer wird der Bruchteil derjenigen sein, die die Stufe erreichen. Führt man diese geometrische Überlegung aus, so erhält man für die Summe der Bausteine, die von allen Gitterpunkten auf einer Linie senkrecht zur Stufe die Stufe erreichen:

$$\sum \dot{N} = \sum_{n=1}^{n=\frac{x_s}{r}}{}' \frac{\Delta \dot{N} f_o}{\pi} \arccos \frac{nr}{x_s} \quad . \qquad (26)$$

Hierin bedeuten nr den Abstand von der Stufe und r den Abstand benachbarter Gitterplätze. Die erhaltene Bausteinzahl ist identisch mit der Anzahl der Bausteine, die einen Gitterplatz in der Stufe insgesamt erreichen. Für die Fortschreitgeschwindigkeit der Stufe ergibt sich somit:

$$w' = \frac{1}{b} 2 r \beta c_o \sum \dot{N} \quad , \qquad (27)$$

bzw. nach der näherungsweisen Auswertung der Summe:

$$w' = \frac{1}{3b} 2 x_s f_o \beta c_o \Delta \dot{N} \quad . \qquad (28)$$

Gegenüber (8) ist w' um den Faktor 1/3 geringer, so daß sich für die Wachstumsgeschwindigkeit ergibt:

$$(WG_I)'_b = \frac{1}{6} WG_I \qquad (29)$$

Die Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit ist in Kapitel IX ausgeführt. Vergleicht man die nach (29) erhaltenen Werte mit den gemessenen WG_n-Werten (Tabelle 8), so stellt man sowohl beim Urotropin wie beim Arsenolith bei der jeweils höchsten Versuchstemperatur eine recht gute Übereinstimmung fest, während bei den niedrigeren Temperaturen Abweichungen bis zum Faktor 6 auftreten.

Als Ursache der verbleibenden Diskrepanzen ist vor allem der Einfluß der Adsorption zu berücksichtigen, der bei einem Restgasdruck von $\sim 10^{-4}$ Torr sicher nicht zu vernachlässigen ist. Durch Adsorption wird einmal φ erniedrigt. Das führt zu höheren Wachstumsgeschwindigkeiten. Gleichzeitig wird aber auch x_s erniedrigt. Dadurch wird die Wachstumsgeschwindigkeit verringert. Bei gleicher relativer Erniedrigung der Abtrennarbeiten sollte der Einfluß von x_s überwiegen, da φ_{Sattel} im Exponenten einer e-Funktion steht (vgl. (19)). Eine Abschätzung über den Betrag der Verringerung läßt sich nicht geben, zumal die relative Erniedrigung der Abtrennarbeiten in Positionen in der Wachstumsstufe und im Sattel unterschiedlich sein wird. Es ist aber plausibel, daß der Einfluß der Adsorption bei geringeren Temperaturen größer ist.

Dem Grad der Übereinstimmung zwischen $(WG_I)_b'$ und WG_n darf jedoch keine zu große Bedeutung beigemessen werden, da auch in (25) bzw. (29) der Einfluß der Stufenhöhe sicher noch nicht vollständig erfaßt ist.

3) Einfluß von Fremdstoffen

Wie bereits im Kapitel I erwähnt wurde, haben in der Mutterphase vorhandene Fremdstoffe einen großen Einfluß auf die freie spezifische Randenergie φ und den mittleren Diffusionsweg x_s. Bei Anwesenheit von Fremdstoffen kann deshalb der Gültigkeitsbereich der einzelnen Wachstumsmechanismen entscheidend verschoben sein. Dadurch wird auch die Tatsache verständlich, daß im normalerweise angewendeten Übersättigungsbereich von 0,05 bis 0,5 bei einzelnen Substanzen eine

quadratische, bei anderen eine lineare oder sogar exponentielle Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung gefunden wird.

Beim Arsenolith konnte der Einfluß stärkerer Fremdgasmengen zumindest qualitativ beobachtet werden. Abb. 27 zeigt einen Teil eines Arsenolith-Kristalles, der bei einem Fremdgasdruck (Luft) von ~ 100 Torr bei 180° gewachsen ist. Die angewendete Temperaturdifferenz betrug 5°. Während bei den Wachstumsversuchen im Vakuum in allen Fällen nur ein polyedrisches Wachstum gefunden wurde, liegt hier ein Beispiel für das dendritische Wachstum vor. Ein dendritisches Wachstum ist aber nur unter Mitwirkung eines Keimbildungsmechanismusses möglich. Durch den Fremdstoffeinfluß ist also der Bereich III (in Abb. 2) zu kleineren Übersättigungen hin verschoben worden. Abb. 28 zeigt das dendritische Wachstum von Arsenolith bei der Sublimation an der Luft.

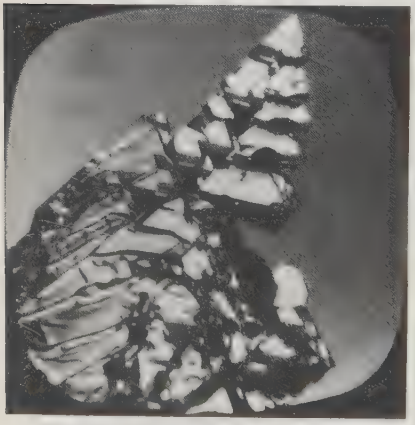


Abb. 27 Dendritisches Wachstum beim Arsenolith. T = 180°; ΔT = 5°; p ~ 100 Torr; Dendritenachse: [001]

Abb. 28 Dendritisches Wachstum beim Arsenolith bei der Sublimation an der Luft

Demgegenüber haben die unterschiedlichen Fremdstoff- bzw. Fremdgasmengen, die bei der Herstellung in den Versuchsröhrchen verblieben sind, nur einen geringen Einfluß. So sind beim Urotropin die Wachstumsgeschwindigkeiten in den a-, b- und c-Röhrchen nur wenig verschieden (vgl. Abb. 23). Offensichtlich handelt es sich um Fremdstoffmengen, die zwar auf die Wachstumsform eine relativ große Auswirkung haben (vgl. Kap. VI) und auch die Kristallgröße l_n, bis zu der fehlerfreies Wachstum erfolgt, beeinflussen (vgl. S. 45), die aber für eine stärkere Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit zu gering sind.

Der beim Urotropin beobachtete Einfluß der Fremdstoffreste auf l_n kann damit erklärt werden, daß die geringeren Fremdstoffmengen bei den hohen Wachstumsgeschwindigkeiten während des anfänglichen unkontrollierten Wachstums unmittelbar nach der Keimbildung eine größere Rolle spielen. Durch etwas höhere Fremdstoffmengen wird die Wachstumsgeschwindigkeit verlangsamt und die Tendenz zur Fehlerbildung verringert.

Die Variation der Herstellungsbedingungen hat beim Arsenolith noch geringere Auswirkungen. Da hier die Sublimationsvorgänge bei Temperaturen zwischen 150° und 200° stattfinden, wird bereits bei einfacher Sublimation ein wesentlicher Teil der am Glas und am Bodenkörper haftenden adsorbierten Fremdgase entfernt werden.

4) Der Kondensationskoeffizient

Der Kondensationskoeffizient ist in Analogie zu dem von Knudsen (1910) definierten Verdampfungskoeffizienten durch die Beziehung

$$\alpha = \frac{WG_{exp}}{WG_{St}} \qquad (30)$$

gegeben, wobei WG_{exp} die experimentell gemessene und WG_{St} die nach der gaskinetischen Stoßzahl maximal mögliche Wachstumsgeschwindigkeit bedeuten. α soll als Gesamtkondensationskoeffizient bezeichnet werden.

Aus den vorliegenden Versuchen, bei denen für die ungestört und die gestört wachsenden Flächen verschiedene α-Werte erhalten wurden, folgt, daß auch bei gleichen Versuchsbedingungen α keinesfalls konstant zu sein braucht.

Es ist daher zweckmäßig, α in zwei Anteile α' und α_f aufzuspalten. Die Bedeutung von α' und α_f erkennt man unmittelbar, wenn man (11a) und (13a) unter Berücksichtigung von $f_o\, d_o\, \dot{N}\, (\Delta p/p) = WG_{St}$ umformt in :

$$WG_I = \alpha' \cdot \alpha_f\, WG_{St} \quad , \tag{31}$$

$$WG_{II} = \alpha_f\, WG_{St} \quad . \tag{32}$$

Für α' und α_f ergibt sich dann:

$$\alpha' = \frac{2\, x_s}{s} \approx \frac{x_s\, KT}{2\, \pi\, \varrho\, f_o}\, \frac{\Delta p}{p} \quad , \tag{33}$$

$$\alpha_f = ß\, c_o \quad . \tag{34}$$

Nach dieser Darstellung setzt sich beim diffusionsgesteuerten Wachstum der Gesamtkondensationskoeffizient aus zwei Faktoren zusammen, dem normalen Kondensationskoeffizienten α_f und einem Faktor, der den Anteil der zum Wachstum beitragenden Fläche an der Gesamtfläche angibt. α' ist in erster Näherung der relativen Übersättigung proportional. Mit zunehmender Übersättigung erreicht α' bei $(\Delta p/p)^*$ den Wert 1. α'-Werte > 1 sind nicht sinnvoll, weil dann Flächenbereiche mehrfach berücksichtigt werden würden.

Die experimentell erhaltenen α_f- und $\alpha'\alpha_f$-Werte sowie die daraus ermittelten α'-Werte sind in Tab. 3 aufgeführt.

Der in α_f enthaltene Faktor c_o berücksichtigt die Diffusion entlang der Wachstumsstufen. Für c_o kann abgeschätzt werden, daß dieser Faktor in den vorliegenden Fällen ~ 1 ist. Es läßt sich nämlich analog zu (22) ansetzen:

$$c_o = \frac{2\, x_k}{s_H} \quad , \tag{35}$$

Tabelle 3 Aus den WG_n- und $WG_{f'}$-Werten ermittelte Kondensationskoeffizienten

	Urotropin									Arsenolith		
	50°			70°			90°			180°		
T	α_f	$\alpha'\alpha_f$	α'	α_f	$\alpha'\alpha_f$	α'	α_f	$\alpha'\alpha_f$	α'	α_f	$\alpha'\alpha_f$	α'
0,1°	0,16	0,006	0,04	0,16	0,005	0,03	0,081	0,003	0,04	0,049	0,003	0,06
0,5°	0,21	0,026	0,12	0,16	0,031	0,19	0,076	0,013	0,17	0,057	0,008	0,14
1,0°	0,24	0,048	0,20	0,16	0,041	0,26	0,076	0,024	0,32	0,066	0,012	0,18
2,0°	0,27	0,093	0,34	0,16	0,078	0,49	0,076	0,047	0,62	0,070	0,026	0,37
5,0°	0,35	0,23	0,67	0,17	-	-	0,081	-	-	0,074	0,059	0,80

$$\alpha_f = \frac{WG_{f'}}{WG_{St}} \quad ; \qquad \alpha'\alpha_f = \frac{WG_n}{WG_{St}} \quad ; \qquad \alpha' = \frac{WG_n}{WG_{f'}}$$

wobei x_K den mittleren Diffusionsweg an der Kante und s_H den Abstand der Halbkristallagen in der Stufe bedeuten. Da für x_K entsprechend (19) der Ausdruck

$$x_K = r\, e^{\frac{\varphi_{Kantensattel}}{2\,KT}} \tag{36}$$

gebildet werden kann und für s_H (vgl. Knacke und Stranski 1952)

$$s_H = \frac{1}{2}\, r\, e^{\frac{A_H}{KT}} \tag{37}$$

gilt, wobei A_H die zur Schaffung einer Halbkristallage an einer glatten Stufe notwendige Energie bedeutet, erhält man:

$$c_o = 4\, e^{\frac{\varphi_{Kantensattel} - A_H}{2\,KT}} \,. \tag{38}$$

Für das Beispiel Urotropin ist die Sattelenergie bei der Wanderung an der Kante $\sim 3\varphi_1$, während für $A_H \sim 1/2\,\varphi_1$ eingesetzt werden kann. Da φ_1/KT in diesem Fall ~ 5 ist, ergibt sich für c_o ein Wert von ~ 1[1].

Der für c_o erhaltene Wert von ~ 1 bedeutet, daß die gemessenen α_f-Werte im wesentlichen auf den Faktor ß zurückgeführt werden müssen. Als Ursachen für ß kommen einmal die eindimensionale Keimbildung oder eine sterische Hinderung beim Einbau in die Halbkristallage in Frage. Die erste Möglichkeit ist nicht sehr wahrscheinlich, da in den vorliegenden Beispielen die eindimensionale Keimbildungsarbeit $< 1\varphi_1$ ist und andererseits φ_1 und KT die gleiche Größenordnung haben. In einem entsprechend (3) gebildeten Ausdruck für die eindimensionale Keimbildungshäufigkeit kann daher der e-Faktor nicht wesentlich kleiner als 1 werden. Im Sinne der zweiten Möglichkeit setzen Burton, Cabrera und Frank (1951)

---

[1] Das wird für nichtpolare Bindungen meist der Fall sein. Bei heteropolaren Kristallen wird dagegen A_H häufiger größer sein, so daß c_o kleiner als 1 werden kann.

für ß an:

$$ß = 1/(1 + \frac{x_K \tau}{r \tau_F}) \quad . \qquad (39)$$

Hierin bedeuten τ die Relaxationszeit, die notwendig ist, um an der Halbkristallage nach dem Einbau eines Bausteines die Übersättigung O wieder herzustellen, τ_F die Verweilzeit eines Bausteines an einem Gitterplatz, x_K den mittleren Diffusionsweg an der Kante und r den Abstand der Bausteine in der Kante. ß wird kleiner als 1, wenn die Rotationsentropie der adsorbierten Moleküle viel größer ist als die der Moleküle im Festkörper. Eine auf die vorliegenden Fälle anwendbare Abschätzung von ß und damit von α_f ist bis jetzt nicht bekannt.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die voranstehende Behandlung des Kondensationskoeffizienten zur Voraussetzung hat, daß die im Dampf vorhandenen Moleküle bzw. Atome unmittelbar in das Kristallgitter eingebaut werden können. Bei den verwendeten Substanzen Urotropin und Arsenolith trifft diese Bedingung zu. Ein Beispiel für Stoffe, bei denen die Bausteine bei der Kondensation strukturell verändert werden müssen, ist eine andere Modifikation des Arsentrioxydes, der Claudetit.

Während der feste Claudetit ein monoklines Hauptvalenzgitter[1] bildet, liegen im Dampf As_4O_6-Einheiten vor. Bei einer Kondensation müssen daher Bindungen zwischen As- und O-Atomen aufgerissen werden. Der Kondensationskoeffizient wird weitgehend durch die dazu notwendige Aktivierungsenergie bestimmt.

Die kinetischen Folgerungen, die sich in den beiden Fällen ergeben, sind von Stranski und Mitarbeitern am Beispiel der Verdampfung der Arsentrioxyd-Modifikationen eingehend behandelt worden (vgl. z.B. Plieth und Stranski 1959). Bei einer notwendigen Trennung von Hauptvalenzbindungen (Claudetit) ergibt sich ein um mehrere Zehnerpotenzen geringerer Verdampfungskoeffizient als bei einer Verdampfung von Stof-

---

[1] Claudetit tritt in zwei relativ ähnlichen Modifikationen, Claudetit I und II, auf (Stranski, Becker und Plieth 1951).

fen mit Molekülgitter (Arsenolith).

Entsprechende Unterschiede treten auch bei der Kondensation auf. Bei Substanzen mit Atom- oder Molekülgittern werden Kondensationskoeffizienten von ~ 1 (bei Metallen) oder von 10^{-1} bis 10^{-2} (bei den meisten organischen Stoffen) beobachtet.[1] Molekülgitter mit weitgehend kugelförmigen Bausteinen (Urotropin, Arsenolith) nehmen mit einem α_f von 10^{-2} bis 10^{-1} eine Zwischenstellung ein. Substanzen vom Typ des Claudetits haben dagegen Kondensationskoeffizienten, die in der Größenordnung von 10^{-10} bis 10^{-4} liegen.

5) Abhängigkeit des Kondensationskoeffizienten von der Temperatur

Wie aus Tab. 3 zu ersehen ist, nimmt beim Urotropin der Kondensationskoeffizient des gestörten Wachstums α_r mit steigender Temperatur ab. Dasselbe wird auch im Falle des Arsenoliths beobachtet. Eine Erklärung dieses Sachverhalts soll im Folgenden an Hand eines einfachen Termschemas versucht werden (vgl. Abb. 29).

Nach Neumann (1952) läßt sich ansetzen:

$$\alpha = \frac{K_{32}\, c_3 - K_{23}\, c_2}{K_{32}(c_3 - c_{3s})} \quad . \qquad (40)$$

Hier bedeuten K die Geschwindigkeitskonstante für den betreffenden Reaktionsschritt, C die Konzentration in den einzelnen Niveaus und C_S die Gleichgewichtskonzentration. Der Index 3 bezieht sich auf den Dampfzustand, 1 auf die Halbkristallage, während 2 einen zunächst noch unbestimmt bleibenden Zwischenzustand darstellen soll. Bei dem obigen Ansatz ist vorausgesetzt worden, daß der Schritt $3 \rightarrow 2$ ungehemmt erfolgt, d.h., daß seine Geschwindigkeit durch die gaskinetische Stoßzahl bestimmt wird.

(40) läßt sich unter Berücksichtigung der Bedingungen

1) Bei diesen Angaben ist stets α_f gemeint.

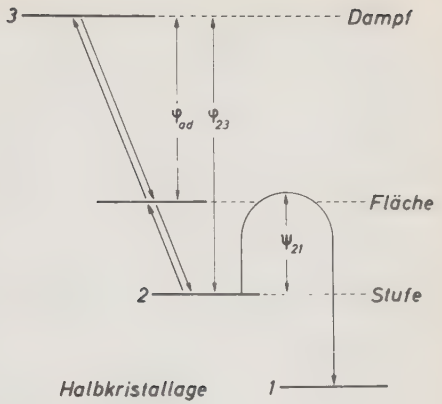


Abb. 29 Termschema für die Kondensation

für das Gleichgewicht und den stationären Zustand umformen in:

$$\alpha = \frac{K_{21}\, C_1}{K_{21}\, C_1 + K_{23}} \quad . \tag{41}$$

Setzt man

$$K_{21} = K'_{21}\, e^{-\frac{\psi_{21}}{KT}} \quad , \qquad K_{23} = K'_{23}\, e^{-\frac{\varphi_{23}}{KT}}$$

und

$$C_1 = C'_1\, e^{-\frac{A_H}{KT}}$$

so kann man schreiben:

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{K'_{23}}{K'_{21}\, C'_1}\, e^{-\frac{\varphi_{23} - \psi_{21} - A_H}{KT}} \quad . \tag{42}$$

Die Tatsache, daß α_f mit steigender Temperatur abnimmt, bedeutet nach der Theorie der Reaktionskinetik, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht am Anfang des Kondensationsvorganges liegen kann und daß das Niveau dieses Energieberges unter dem des Ausgangszustandes 3 liegen muß.

Setzt man für das Beispiel des Urotropins die α_f-Werte in (42) ein, so erhält man $\varphi_{23} - \psi_{21} - A_H \approx 9{,}4$ kcal/Mol. Dies entspricht etwa der Adsorptionsenergie auf der (011)-Fläche. Da $\psi_{21} + A_H > 0$ sein muß, kann das Niveau 2 nicht die ad-Lage sein, sondern muß energetisch tiefer liegen. Dafür kommt z.B. die Lage an der Stufe in Frage.

Für die Größe $K'_{23}/K'_{21}C'_1$ erhält man 10^6 bis 10^7. Dieses Ergebnis ist wenig befriedigend. Es bedeutet, daß die Konzentration der Halbkristallagen sehr klein sein kann, was den obigen Überlegungen widersprechen würde. Man muß aber berücksichtigen, daß nach Ansatz (40) der gesamte Reaktionsschritt $3 \rightarrow 2$ vollkommen ungehemmt verlaufen soll. Berücksichtigt man aber auch die Möglichkeit, daß beim Schritt $3 \rightarrow 2$, z.B. während der Diffusion auf der Oberfläche, das Kristallwachstum etwas gehemmt wird, so werden auch die K-Werte in eine vernünftige Größenordnung kommen.

Aus dem Ergebnis kann man schließen, daß die Schritte Dampf → Fläche → Stufe nur wenig gehemmt sein können. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Kondensationsvorganges ist in erster Linie beim Einbau der Bausteine in die Halbkristallagen zu suchen.

Es sei hier auch auf das von Stranski (1952) angegebene Termschema für die Verdampfung von Arsenolith hingewiesen (vgl. auch Stranski und Karutz 1957 sowie Plieth und Stranski 1959). Dort wird für niedrige Temperaturen ein Mechanismus angenommen, der eine kleinere Aktivierungsenergie als die Verdampfungswärme zur Folge hat. Danach sollte in diesem Bereich der Verdampfungskoeffizient mit steigender Temperatur abnehmen. Während bei Messungen der Verdampfungsgeschwindigkeit dieser Bereich noch nicht experimentell gefunden werden konnte, scheint bei den vorliegenden Wachstumsversuchen beim gestörten Wachstum ein solcher Mechanismus in Frage zu kommen.

T e i l B

Zur Wachstumsform

V. Theoretische Bemerkungen zur Gleichgewichts- und Wachstumsform

1) Die Gleichgewichtsform

Bereits bei der Behandlung der Theorie der Wachstumsgeschwindigkeit war darauf hingewiesen worden, daß an der Wachstumsform in der Regel nur die Gleichgewichtsformflächen beteiligt sind. Jede Diskussion der Wachstumsform hat daher die Ermittlung der Gleichgewichtsform zur Voraussetzung.

Die Gleichgewichtsform gibt die Art der Begrenzung eines Kristalles an, der sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet. Die Gleichgewichtsform wird durch die Angabe der beteiligten Flächenarten[1] und deren relative Flächenausdehnung charakterisiert.

Die Bestimmung der Gleichgewichtsform kann nach zwei Methoden erfolgen (vgl. hierzu Stranski 1934, 1935; Knacke und Stranski 1952; Honigmann 1958).

Nach der Methode von Gibbs-Wulff ist die Gleichgewichtsform bei konstanter Bausteinzahl durch die Bedingung

$$\sum \sigma_i F_i = \text{Min} \qquad (43)$$

gegeben (Gibbs 1878). Hier bedeuten σ_i die spezifische freie Oberflächenenergie und F_i den Flächeninhalt der i.ten Flächenart. Die Lösung dieser Variationsaufgabe ist der Wulffsche Satz (G.Wulff 1901):

---

[1] Unter einer Flächenart werden die kristallographisch gleichwertigen Flächen verstanden. Der kristallographisch korrekte Ausdruck "einfache Kristallform" soll nicht benutzt werden, um Verwechselungen mit den ebenfalls oft verwendeten Begriffen Wachstumsform und Gleichgewichtsform zu vermeiden.

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{konst.} \qquad (44)$$

Danach ist die Zentraldistanz h einer Fläche der spezifischen freien Oberflächenenergie proportional. Um nach (44) die Begrenzung der Gleichgewichtsform zu erhalten, trägt man von einem Punkt aus in Richtung der Flächennormalen Strecken ab, die den entsprechenden σ -Werten proportional sind, und legt durch die erhaltenen Endpunkte die zugehörigen Ebenen. Der kleinste von diesen Ebenen begrenzte Körper ist die gesuchte Gleichgewichtsform. Man erkennt daraus unmittelbar, daß die Gleichgewichtsform vorwiegend die Flächen mit den geringsten Oberflächenenergien enthält.

Die Größe, die ein Kriställchen mit der Gleichgewichtsform haben muß, um mit der umgebenden Phase im Gleichgewicht zu stehen, wird durch die Thomson-Gibbssche Gleichung gegeben:

$$KT \ln\frac{p_h}{p_\infty} = 2 v_o \frac{\sigma_i}{h_i} \quad . \qquad (45)$$

Hier bedeuten p_h den Dampfdruck einer Fläche mit der Zentraldistanz h, p_∞ den Dampfdruck einer Fläche am unendlich ausgedehnten Kristall und v_o das Volumen eines Bausteines im Kristall.

Durch die Übersättigung wird zunächst nur die Größe des Kriställchens geändert, während die Kombination und das Größenverhältnis der beteiligten Flächenarten erhalten bleiben. Mit zunehmender Übersättigung kann allerdings der Flächeninhalt einzelner Flächen auf ein unteratomares Maß zusammenschrumpfen. Insofern kann die Gleichgewichtsform bei hoher Übersättigung flächenärmer sein.

Hier sei auch noch darauf hingewiesen, daß Gleichung (45) nur eine Näherung darstellt. Korrekterweise müßte noch der Einfluß der Kanten- und Eckenenergien berücksichtigt werden (vgl. Stranski 1943/44).

Bei der Ermittlung der Gleichgewichtsform nach der Methode von Stranski und Kaischew (1934) werden die molekularen Abtrennarbeiten der einzelnen Bausteine φ_i und die mittleren Abtrennarbeiten der Oberflächennetzebenen $\overline{\varphi}_h$ benutzt.

Mit Hilfe des Begriffes der mittleren Abtrennarbeit läßt sich dann die Thomson-Gibbssche Gleichung in der Form

$$KT \ln\frac{p_h}{p_\infty} = \varphi_{1/2} - \overline{\varphi}_h \qquad (46)$$

angeben. $\varphi_{1/2}$ ist die Abtrennarbeit eines Bausteines von der Halbkristallage.

Gleichung (46) stellt eine allgemeinere Fassung der Thomson-Gibbsschen Gleichung dar als (45), da in $\overline{\varphi}_h$ die Anteile der Flächen-, Kanten- und Eckenenergie sowie die Abhängigkeit der Flächen- und Kantenenergie von der Kristallgröße enthalten sind.

Um die Gleichgewichtsform, die zur Dampfphase mit dem Druck p_h gehört, nach dieser Methode zu bestimmen, geht man von einer beliebigen einfachen Kristallform aus und entfernt der Reihe nach alle Bausteine, deren Abtrennarbeiten geringer sind als $\overline{\varphi}_h$. Auf diese Weise erscheinen alle Flächen, die zur Gleichgewichtsform gehören. Nun variiert man die Flächeninhalte solange, bis für jede der Flächennetzebenen die mittlere Abtrennarbeit pro Baustein gleich $\overline{\varphi}_h$ wird.

Neben diesen beiden Methoden gibt es noch zwei bequem anwendbare Regeln, die aber lediglich die zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächenarten liefern.

Die erstere besagt, daß auf Gleichgewichtsformflächen die spezifische freie Randenergie in keiner Richtung gleich oder kleiner Null sein darf. Die Begründung für diese Regel beruht auf der Tatsache, daß die Gleichgewichtsformflächen, wie weiter unten ausgeführt wird, mit den Flächen identisch sind, die über zweidimensionale Keime wachsen. Eine zweidimensionale Keimbildung ist jedoch nur aufzuwenden, wenn ϱ in allen Richtungen > Null ist. Das kann man unmittelbar aus einer analog dem dreidimensionalen Fall durchgeführten Wulffschen Konstruktion für die zweidimensionale Gleichgewichtsform erkennen. Wenn nämlich ϱ in einer Richtung Null ist, entartet der zweidimensionale Keim zu einer Reihe, wenn ϱ in allen Richtungen Null ist, zu einem einzelnen Baustein.

Bei der Anwendung der zweiten Regel, die indessen nur

für nichtpolare Gitter gilt, werden zunächst die Richtungen der Bindungsketten der bei dem betreffenden Gitter zu berücksichtigenden nächsten Nachbarn festgestellt. Eine Gleichgewichtsformfläche liegt vor, wenn mindestens zwei solcher Bindungsketten in der betreffenden Fläche liegen. Diese Methode, die von den von Hartman und Perdok (1955) eingeführten PBC-Vektoren Gebrauch macht, läßt sich jedoch auf die erste zurückführen (Honigmann 1958; Lacmann 1960). Liegen nämlich zwei nichtparallele Bindungsketten in jener Fläche, so läßt sich keine Richtung finden, in der φ Null ist.

Die Gleichgewichtsformflächen, die für die verschiedenen Gittertypen bisher theoretisch ermittelt wurden, sind von Stranski (1931), von Knacke und Stranski (1952) und von Honigmann (1958) zusammengestellt worden. Bei nichtpolaren Gittern hängt die Anzahl der in Frage kommenden Flächen von der Annahme ab, die man über die Reichweite der Bindungskräfte macht. Für die hier verwendeten Substanzen Urotropin (kubisch-raumzentriertes Gitter) und Arsenolith (Diamantgitter) ergeben sich z.B. folgende Flächenkombinationen:

Tabelle 4

Substanz	φ_1-Flächen	φ_2-Flächen	φ_3-Flächen
Urotropin	{011}	{001}	{211} + {111}
Arsenolith	{111}	{001}	{011} + {311}

Wird nur die Wirkung 1.nächster Nachbarn berücksichtigt, treten allein die φ_1-Flächen auf. Bei der Berücksichtigung auch 2.nächster Nachbarn treten die φ_2-Flächen zusätzlich auf. Bei der Wirkung 1., 2. und 3.nächster Nachbarn kommen noch die φ_3-Flächen hinzu.

Es sei noch angemerkt, daß durch Adsorption die Gleichgewichtsform entscheidend geändert werden kann. Wie Stranski (1956) an Hand von Modellüberlegungen gezeigt hat (vgl. auch Knacke und Stranski 1956 sowie Lacmann 1960), können bei geeigneten Temperaturen und Fremdgasdrucken Flächen, die im

reinen Fall nicht zur Gleichgewichtsform gehört haben, bei Adsorption an dieser auftreten. Umgekehrt kann aber auch eine bisherige Gleichgewichtsformfläche in eine Nichtgleichgewichtsformfläche entarten. Das ist dann der Fall, wenn auf dieser Fläche durch Adsorption die spezifische freie Randenergie für entsprechende Ränder so weit erniedrigt wird, daß bereits ein einzelner Baustein auf der Fläche stabil ist.

2) Die Wachstumsform

Da ein wachsender Kristall stets mit einer übersättigten Phase in Berührung steht, kann die Wachstumsform nicht durch thermodynamische Aussagen, wie die Gibbssche Bedingung oder die Thomson-Gibbssche Gleichung bestimmt werden. Ein Einfluß der Thomson-Gibbsschen Gleichung auf die Wachstumsform würde auch schon deshalb ausscheiden, weil bei hinreichend großen Kristallen die Unterschiede in den mittleren Abtrennarbeiten der einzelnen Flächen bei einer von der Gleichgewichtsform abweichenden Form so außerordentlich gering sind, daß sie keinen Einfluß auf die Wachstumsform haben können.

Die Wachstumsform wird vielmehr allein durch die Kinetik des Wachstumsvorganges gesteuert. Nur die am langsamsten wachsenden Flächen kommen für die Wachstumsform in Frage. Das sind aber die, deren Wachstum beim Idealkristall einer zweidimensionalen Keimbildung bedarf (vgl. Kap. I).

Es läßt sich nun zeigen, daß die Flächen, deren Wachstum über zweidimensionale Keime verläuft, mit den Gleichgewichtsformflächen identisch sind. Dieser Zusammenhang, den zuerst Stranski und Kaischew (1935) nachgewiesen haben, wird am einfachsten bei einer Betrachtung mit Hilfe der Bindungsketten ersichtlich. Bei Flächen, die über zweidimensionale Keime wachsen, müssen mindestens zwei Bindungsketten nächster Nachbarn in der Fläche liegen. Die spezifische Oberflächenenergie wird aber durch die Bindungsketten bedingt, die die betreffende Fläche durchschneiden, die also gerade nicht in der Fläche liegen. Alle Flächen, die zwei oder mehr Bin-

dungsketten in der Fläche enthalten, werden daher Flächen geringster spezifischer Oberflächenenergie sein und somit an der Gleichgewichtsform auftreten.

Sind an einem Kristall andere als die Gleichgewichtsformflächen vorhanden, so müssen sie im Laufe des Wachstums rasch verschwinden, da sie ohne Energieschwellen oder Diffusionsschwierigkeiten wachsen und deshalb stets eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit besitzen als die Gleichgewichtsformflächen.

Andererseits müssen an der Wachstumsform alle Gleichgewichtsformflächen vertreten sein. Und zwar müssen sie mindestens die Ausdehnung haben, die ihnen an einem Keim zukommen würde, der mit der betreffenden Übersättigung im Gleichgewicht steht. Wäre nämlich ihre Ausdehnung kleiner, so müßten sich die entsprechenden obersten Netzebenen auflösen, da deren mittlere Abtrennarbeit pro Baustein geringer ist als die durch die Thomson-Gibbssche Gleichung gegebene.

Die Wachstumsform unterscheidet sich also nur insofern von der Gleichgewichtsform, als an ihr das Größenverhältnis der kristallographisch verschiedenen Flächen nicht dem an der Gleichgewichtsform entsprechen wird. Die Änderung des Größenverhältnisses der verschiedenen Flächenarten kann dabei so extrem sein, daß einzelne Flächenarten an der Wachstumsform nicht sichtbar erscheinen. Die Wachstumsform kann daher makroskopisch flächenärmer sein als die Gleichgewichtsform.

VI. Beobachtungen zur Wachstumsform

Einen Überblick über beobachtete Wachstumsformen gibt eine neuere Zusammenstellung von Honigmann (1958). Hier soll lediglich über die Beobachtungen der Wachstumsform von Urotropin- und Arsenolith-Kristallen berichtet werden.

1) Ergebnisse beim Urotropin

Die erste Untersuchung der Wachstumsform von Urotropin bei der Kondensation aus dem Dampf stammt von Kaischew (1946). Er beobachtete als Wachstumsform lediglich {011}. Wurden die Kristalle jedoch einige Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt, so traten zusätzlich {001} und {211} auf. Beim Wachstum von kugelförmigen Ausgangskristallen traten ebenfalls nur die drei Flächenarten als ebene Bereiche auf.

Von Stranski und Honigmann (1948, 1950, 1952) wurden die Änderungen der Wachstumsform beim Tempern näher untersucht und gedeutet. Die zusätzliche Ausbildung von {001} und {211} wurde sowohl bei Temperaturschwankungen als auch bei konstanten Temperaturen beobachtet.

Im Verlauf zweier voraufgegangener (Honigmann und Heyer 1955; Heyer 1955) und der vorliegenden Arbeit konnten weitere Gesichtspunkte zur Wachstumsform von Urotropin-Kristallen gewonnen werden. Zunächst wurde festgestellt, daß die beim Tempern beobachteten zusätzlichen Flächenarten sich auch während des Wachstumsvorganges selbst ausbilden können. Diese Änderung der Wachstumsform steht dabei im Zusammenhang mit den bei der Messung der Wachstumsgeschwindigkeit festgestellten Wachstumsstadien des ungestörten und gestörten Wachstums. Während des ungestörten Wachstums wird die Wachstumsform stets nur durch {011} gebildet. Im Stadium des gestörten Wachstums bilden sich die zusätzlichen Flächenarten aus. Sie treten in der Regel einige Zeit nach dem Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit einer oder mehrerer Flächen auf. Der Flä-

cheninhalt der neuaufgetretenen Flächen nimmt dabei zunächst relativ rasch zu. Im weiteren Verlauf des Wachstums wird dann das Größenverhältnis der Flächenarten nicht mehr wesentlich geändert. (Zur Ausbildung der zusätzlichen Flächen vgl. die Abb. 12 und 13.)

Die Wachstumsform im Stadium des gestörten Wachstums ist noch von den Herstellungsbedingungen des betreffenden Versuchsröhrchens abhängig (vgl. Tabelle 5). Es wird angenommen, daß die verschiedenen Wachstumsformen auf unterschiedlichen Fremdgasmengen beruhen, die je nach der Art der Herstellung in den Versuchsröhrchen verbleiben. Innerhalb der einzelnen Röhrchen ist das Auftreten der zusätzlichen Flächen beim gestörten Wachstum jedoch reproduzierbar.

Tabelle 5 Die Wachstumsformen von Urotropin und Arsenolith

Substanz und Herstellungsbedingungen	ungestörtes Wachstum	gestörtes Wachstum
Urotropin		
a-Röhrchen relativ viel Fremdstoff	{011}	{011}
b-Röhrchen weniger Fremdstoff	{011}	{011} + {001} + {211}
c-Röhrchen relativ fremdstoffarm	{011}	{011} + {001}
Arsenolith		
verschiedene Herstellungsbedingungen	{111}	{111} + {011} (+ {331}?)

Die Ausbildung der zusätzlichen Flächenarten hängt außerdem noch von der Übersättigung ab. Bei großen Übersättigungen unterbleibt die Änderung der Wachstumsform. Die Kristalle wachsen auch bei starken Störungen nur mit der anfänglichen Wachstumsform. Die entsprechende Grenzübersättigung ließ sich bei den b- und c-Röhrchen leidlich genau eingrenzen. Bei den a-Röhrchen bleibt vorerst offen, ob eine Grenzübersättigung existiert, unterhalb derer neben {011} weitere Flächen auftreten. In Abb. 30 sind die Verhältnisse beim Urotropin schematisch dargestellt.

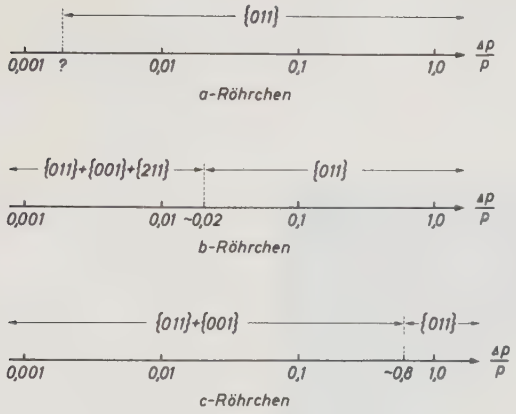


Abb. 30 Die Wachstumsform von Urotropin in Abhängigkeit von der Übersättigung

Ein besonderer Versuch zur Bestimmung der Gleichgewichtsformflächen wurde in einem c-Röhrchen unternommen. Dazu wurde zunächst eine Urotropin-Halbkugel folgendermaßen erzeugt: Ein Wachstumsversuch wurde solange fortgeführt, bis die gesamte, im Versuchsröhrchen befindliche Substanz an der Kühlplatte in Form eines großen Kristalles abgeschieden war. Wegen des fehlenden Bodenkörpers konnten jetzt keine Wachstumsvorgänge mehr ablaufen. Dagegen waren Veränderungen des abgeschiedenen Kristalles durch Umsublimation und durch Oberflächenwanderung möglich, da der Kristallumriß sich nicht mit dem Verlauf der Isothermen deckte. Durch eine Erhöhung der Temperaturdifferenz Kühlplatte - Versuchsröhrchen konnte dieser Einfluß vergrößert werden. Im Endstadium nahm der Kristall schließlich die Gestalt einer flachen Halbkugel an.

An dieser Halbkugel waren anfänglich keinerlei Flächen zu erkennen. Nachdem die Halbkugel zwei Monate bei Zimmertemperatur in einem Metallblockthermostaten aufbewahrt worden war, wurden an einigen Stellen ebene Flächenbereiche beobachtet. Der Metallblock wurde benutzt, um örtliche Temperaturgradienten auszuschalten. Die Größe der Flächen nahm im Lau-

fe eines Jahres weiter zu (vgl. Abb. 31a). Durch eine goniometrische Vermessung der Winkel zwischen den Flächennormalen konnten die Flächen eindeutig indiziert werden (Abb. 31b). Als ebene Flächenbereiche traten auf: {011}, {001} und {211}.

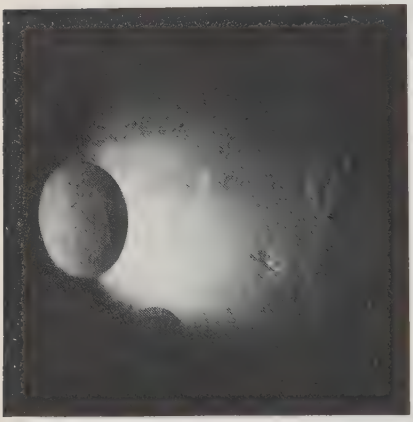


Abb. 31a Urotropin-Halbkugel mit ebenen Flächenbereichen

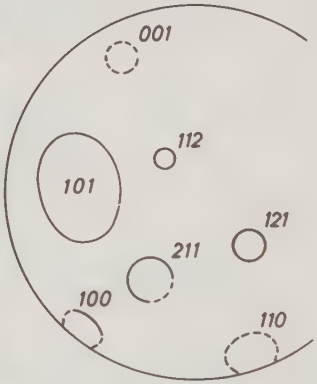


Abb. 31b Indizierung der Halbkugel

2) Ergebnisse beim Arsenolith

Die bisher beim Arsenolith beobachteten Wachstumsformen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Übereinstimmend werden {111} und {011} beobachtet. Das Auftreten von {001} an der Wachstumsform muß als sehr fraglich betrachtet werden, da von Groth nur gelegentlich {001} beobachtet wurde und es sich bei Wolff (1954, 1956) wohl um Temperformen handelt.

Bei den vorliegenden Wachstumsversuchen mit Arsenolith traten ebenfalls {111} und {011} auf. In gleicher Weise wie beim Urotropin wurde eine Änderung der Wachstumsform während des Wachstumsablaufes beobachtet. Während des ungestörten Wachstums wird die Wachstumsform wiederum nur durch eine Flächenart gebildet; in diesem Fall durch {111}. Nach dem Über-

Tabelle 6 Wachstumsformen beim Arsenolith

Autor	Flächen	Bemerkungen
Groth 1906	{111}, {001}[1], -, -	[2]
Randall u.a. 1939	{111}, -, -, -	aus dem Dampf
Wolff 1950[3]	{111}, -, {011}, -	" " "
Karutz 1951[4]	{111}, -, {011}, -	" " "
Schönewald 1953[4]	{111}, -, {011}, -	" " "
Wolff 1954, 1956[5]	{111}, {001}, {011}, -	" " "
Stein 1958	{111}, -, -, -	aus der Lösung

gang zum gestörten Wachstum treten zusätzlich {011}-Flächen auf[6]. Analog zum Urotropin unterbleibt die Ausbildung der {011}-Flächen bei hoher Übersättigung. Die entsprechende Grenzübersättigung, die sich bisher nicht genau bestimmen ließ, liegt bei ~ 50%. Im Gegensatz zum Urotropin besteht keine Abhängigkeit der Wachstumsform von den Herstellungsbedingungen, d.h., beim gestörten Wachstum tritt nur die Kombination {111} und {011} auf[6].

---

1) {001} wurde nur gelegentlich beobachtet
2) unklar, ob aus dem Dampf oder aus der Lösung gezüchtet
3) unveröffentlichtes Manuskript
4) private Mitteilung
5) wahrscheinlich Temperform; Reihenfolge hinsichtlich der Größe: {111}, {011}, {001}
6) in einigen Fällen noch Andeutungen von {331}

VII. Diskussion der beobachteten Wachstumsformen

1) Vergleich zwischen Wachstums- und Gleichgewichtsformen

Wie im V. Kapitel ausgeführt wurde, wird nach der Theorie die Wachstumsform nur von den Gleichgewichtsformflächen begrenzt. Der Unterschied zwischen Wachstums- und Gleichgewichtsform sollte nur im Größenverhältnis der beteiligten Flächenarten bestehen, wobei allerdings das Größenverhältnis so extrem sein kann, daß einzelne Gleichgewichtsformflächen nicht makroskopisch an der Wachstumsform in Erscheinung treten.

Eine Prüfung dieses Zusammenhanges durch einen Vergleich der experimentell beobachteten Wachstumsformen mit den entsprechenden Gleichgewichtsformen wird jedoch dadurch eingeschränkt, daß die Gleichgewichtsform bis jetzt nur für verhältnismäßig wenige Gittertypen bekannt ist.

Theoretisch ist die Gleichgewichtsform für einige einfache heteropolare Gitter und einige Element- und Molekülgitter unter der Annahme idealisierter Bindungsverhältnisse bestimmt worden (vgl. Knacke und Stranski 1952; Honigmann 1958). Im Fall der nichtpolaren Gitter läßt sich jedoch keine bestimmte Gleichgewichtsform angeben, sondern es sind je nach der angenommenen Reichweite der Bindungskräfte verschiedene Gleichgewichtsformen möglich. Die u.a. benutzte Voraussetzung kugelsymmetrischer Bindungskräfte wird für dichteste Kugelpackungen weitgehend zutreffen, aber bereits für weniger dicht gepackte Gitter wie das kubisch raumzentrierte und das Diamantgitter fraglich sein.

Die experimentelle Ermittlung der Gleichgewichtsform ist sehr schwierig. Eine Bestimmung ist nur bei sehr kleinen Kristallen möglich ($r_k \sim 10^{-4}$ cm vgl. Brandes 1927), da lediglich in diesem Fall die Unterschiede in den mittleren Abtrennarbeiten hinreichend groß sind, um eine Einstellung der Gleichgewichtsform in endlicher Zeit zu gewährleisten. Darüber hinaus muß auch die umgebende Mutterphase eine hinrei-

chend kleine Ausdehnung haben, da sich der Kristall nur dann in einem stabilen Gleichgewicht befindet. Die einzige bisher bekannt gewordene experimentelle Arbeit ist mit NH_4Cl ausgeführt worden (Klija 1955).

Einfacher ist die Bestimmung der zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächen. Sie ist an Hand von Kugelwachstumsversuchen möglich. Allerdings ist diese Methode bei heteropolaren Substanzen nicht immer eindeutig, da in diesem Fall intermediär auch Nichtgleichgewichtsformflächen auftreten können. Kugelwachstumsversuche sind bisher u.a. an Alaun (Artemiew 1911), NaCl (Artemiew 1911; Spangenberg 1924; Neuhaus 1928), Silber (Erdey-Gruz 1935; Kaischew u. Mitarbeiter 1949), Kalium (Neumann und Hock 1953), Wolfram (Honigmann, Müller und Stranski 1950; Drechsler und Vanselow 1956), Zink (Kaischew, Keremidtschiew und Stranski 1942), Urotropin (Kaischew 1946/1947) und Adamantan (Kaischew und Nennow 1959) ausgeführt worden.

Bei einem Vergleich zwischen Wachstumsformen und Gleichgewichtsformen muß noch beachtet werden, daß die Gleichgewichtsform nicht nur von der Übersättigung, sondern auch durch die Anwesenheit von Fremdstoffen beeinflußt werden kann. Man darf experimentell erhaltene Wachstumsformen deshalb nur mit Gleichgewichtsformen vergleichen, die den angewendeten Versuchsbedingungen entsprechen.

Eine Übersicht über die Fälle, in denen sowohl Wachstumsformen als auch Gleichgewichtsformen bekannt sind, findet man bei Honigmann (1958). Aus den dort aufgeführten Tabellen ist zu erkennen, daß überwiegend der geforderte Zusammenhang zwischen Wachstumsform und Gleichgewichtsform auch beobachtet wird. Die Abweichungen treten in den weniger dicht gepackten Gittern auf, und vor allem, wenn die Wachstumsform bei Anwesenheit von Fremdstoffen erhalten wurde. Das Letztere ist besonders beim Wachstum aus nicht reinen Lösungen und beim elektrolytischen Wachstum der Fall.

Beim Urotropin stellt nach Tabelle 4 die Kombination {011} + {001} die Gleichgewichtsformflächen dar, wenn nur die Wirkung 1. und 2.nächster Gitternachbarn angenommen wird. Bei Berücksichtigung auch 3.nächster Nachbarn sollten zusätz-

lich {111} und {211} an der Gleichgewichtsform auftreten. Ergebnisse von Kugelwachstumsversuchen (Kaischew 1946/47) sowie von Temperaturschwankungs- und Temperversuchen (Stranski und Honigmann 1948, 1950; Honigmann und Stranski 1952) legten jedoch nahe, daß {011}, {001} und {211} die Gleichgewichtsformflächen darstellen. Stranski und Honigmann versuchten diese Gleichgewichtsform theoretisch zu erklären. Sie nahmen die Wirkung 1. und 2.nächster Nachbarn an und deuteten das zusätzliche Auftreten von {211} durch eine Verzerrung der Oberflächenbausteine in den (211)-Flächen. Durch diese zweidimensionale Modifikationsänderung wird bewirkt, daß jetzt auf den (211)-Flächen die spez. freie Randenergie in keiner Richtung mehr Null ist. {211} ist somit auch bei der Wirkung nur 1. und 2.nächster Nachbarn eine Gleichgewichtsformfläche. Die Überlegungen werden durch Beobachtungen an anderen Substanzen des gleichen Gittertyps weiter gestützt. So beobachteten Neumann und Hock (1953) bei Kugelwachstumsversuchen an Kalium und Honigmann, Müller und Stranski (1950) bei Temperversuchen an Wolframspitzen im Feldemissionsmikroskop ebenfalls {011}, {001} und {211} [1]. Damit wird zugleich wahrscheinlich gemacht, daß diese Flächen generell die Gleichgewichtsformflächen für die kubisch raumzentrierten Element- und Molekülgitter darstellen.

Der genannten Gleichgewichtsform des Urotropins stehen nun mehrere beobachtete Wachstumsformen gegenüber (vgl. Tabelle 5). So wurden in den drei untersuchten Röhrchentypen, die sich durch ihre Herstellungsweise und damit durch den Gehalt an verbliebenen Fremdstoffen unterschieden, jeweils andere Wachstumsformen erhalten. Bei Kristallen in b-Röhrchen waren an der Wachstumsform alle Gleichgewichtsformflächen vertreten. Dagegen wurde in den a- und c-Röhrchen nur ein Teil dieser Flächen gefunden. Allerdings traten die Unterschiede in der Wachstumsform erst nach dem Übergang zum gestörten Wachstum auf. Im anfänglichen Stadium des ungestör-

---

[1] In einer späteren Arbeit von Drechsler und Vanselow (1956) wurden beim Wolfram zusätzlich noch {013} und {123} beobachtet.

ten Wachstums war die Wachstumsform einheitlich nur durch {011} gegeben.

Es ist nun die Frage, ob die abweichenden Wachstumsformen in den a- und c-Röhrchen nur durch eine Änderung der Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Gleichgewichtsformflächen verursacht werden, die Gleichgewichtsformflächen dagegen dieselben geblieben sind, oder ob durch die veränderten Versuchsbedingungen auch die Flächenkombination der Gleichgewichtsform eine andere geworden ist. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten kann mit Hilfe von Kugelwachstumsversuchen erfolgen, die in a- und c-Röhrchen durchzuführen wären. Bisher ist jedoch nur in einem c-Röhrchen ein Temperversuch mit einer Halbkugel angestellt worden. Dabei wurde im Gegensatz zu den Wachstumsversuchen im gleichen Röhrchen die Flächenkombination {011}, {001} und {211} festgestellt. Danach liegt keine Änderung der an der Gleichgewichtsform auftretenden Flächen vor. Der Fremdstoffeinfluß vermochte lediglich das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten zu ändern, wodurch in diesem Fall nur ein Teil der Gleichgewichtsformflächen makroskopisch in Erscheinung trat.

Beim Arsenolith liegen keine direkten Beobachtungen zur Gleichgewichtsform vor. Aus der Tatsache, daß auch beim gestörten Wachstum in allen Versuchsröhrchen stets nur {111} und {011} auftraten, kann nur vermutet werden, daß diese Kombination die Gleichgewichtsform darstellt. Diese Gleichgewichtsform würde noch schlechter als im Falle des Urotropins zu den nach Tabelle 4 theoretisch möglichen Kombinationen passen. Eine Erklärung dieser Abweichung ist denkbar unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Bindungskräfte zu den 2. und 3.nächsten Nachbarn einen anderen Wert haben werden, als er sich nach der Voraussetzung kugelsymmetrischer Bindungskräfte ergibt. Das ist z.B. der Fall, wenn man die Bindung zwischen den einzelnen Molekülen aus den heteropolaren Bindungsanteilen der einzelnen Atome aufbaut.

2) Änderung der Wachstumsform während des Versuchs

Die in den vorliegenden Versuchen beim Übergang zum gestörten Wachstum festgestellten Änderungen der Wachstumsform entsprechen weitgehend den Änderungen der Kristallform, die Stranski und Honigmann (1948, 1950, 1952) bei der Temperung bei konstanter Temperatur und bei Temperaturschwankungen beobachteten und als Einstellung in Richtung auf die Gleichgewichtsform beschrieben haben. Auf Grund der jetzigen Ergebnisse kann man sich die experimentellen Voraussetzungen für den von Stranski und Honigmann gefundenen Vorgang folgendermaßen vorstellen: Stranski und Honigmann verwendeten Versuchsröhrchen, die entsprechend den hier als b-Röhrchen bezeichneten hergestellt waren. Die Ausgangskristalle wurden in einem einfachen Glasofen bei höheren Übersättigungen gewonnen. In Übereinstimmung mit den vorliegenden Versuchen (vgl. Abb. 30) wurde aus diesem Grund nur {011} als Wachstumsform erhalten. Bei Temperaturschwankungs- und Tempervorgängen fanden dann Wachstumsvorgänge bei niedrigsten Übersättigungen statt. Dementsprechend traten jetzt {011}, {001} und {211} an der Wachstumsform auf. Voraussetzung ist dabei nur, daß sich die Kristalle bereits im Stadium des gestörten Wachstums befunden haben. Diese Bedingung wird aber bei den Versuchen von Stranski und Honigmann wegen der relativ raschen Sublimation weitgehend erfüllt gewesen sein.

Im Gegensatz zu den angeführten Untersuchungen, bei denen Wachstums- und Abdampfperioden wechselten (vgl. Honigmann und Stranski 1952), fanden die vorliegenden Versuche bei konstanter, experimentell einstellbarer Übersättigung statt. Da auch in diesem Fall eine entsprechende Änderung der Wachstumsform beobachtet wurde, scheinen entgegen früheren Annahmen Abdampfvorgänge, die zu gerundeten Zwischenstadien führen, für den Mechanismus der Trachtänderung nicht unbedingt notwendig zu sein[1]. Wesentlich sind allein Wachstumsvorgän-

---

[1] Abdampfperioden sind bei Temperaturschwankungsversuchen natürlich insofern notwendig, als sie neue Wachstumsvorgänge überhaupt erst ermöglichen.

ge bei hinreichend geringen Übersättigungen und ein genügender Störungsgrad der Kristalle.

Die Übereinstimmung der beiden Vorgänge wird auch dadurch unterstrichen, daß bei den jetzigen Versuchen in Versuchsröhrchen, die nach einer Änderung der Wachstumsform lange Zeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden (zum Teil einige Jahre lang), keine weitere Änderung der Kristallform beobachtet wird. Demgegenüber zeigen Kristalle, die bei höheren Übersättigungen gewachsen sind und demzufolge keine Änderung der Wachstumsform während des Wachsens erfahren haben, bei längerer Aufbewahrung die sogenannte Einstellung der Gleichgewichtsform.

Die Deutung des Vorganges der beobachteten Änderungen der Wachstumsform selbst ist vorerst nur bedingt möglich.

Aus dem beobachteten Vorgang, daß nach längerem ungestörten Wachstum des Kristalles mit nur einer Flächenart ({011} beim Urotropin und {111} beim Arsenolith) eine bzw. mehrere Flächenarten zusätzlich auftreten, die rasch an Größe zunehmen, dann aber ihren Flächeninhalt relativ zur Oberfläche des Kristalles beibehalten, folgt zunächst nur, daß das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Flächenarten sich geändert haben muß. Geometrisch ist leicht abzuleiten, daß vor einem Auftreten zusätzlicher Flächen folgende Bedingungen erfüllt gewesen sein müssen:

Im Falle des Urotropins

$$\frac{WG_{011}}{WG_{001}} = \frac{1}{2}\sqrt{2} \qquad \text{und} \qquad \frac{WG_{011}}{WG_{211}} = \frac{1}{2}\sqrt{3}$$

im Falle des Arsenoliths

$$\frac{WG_{111}}{WG_{011}} = \frac{1}{3}\sqrt{6} \quad .$$

Ein Auftreten der zusätzlichen Flächen kann nur erfolgen, wenn die angegebenen Grenzwerte überschritten werden. Da andererseits, wie aus den Weg-Zeit-Kurven zu ersehen ist, die Wachstumsgeschwindigkeit der bisherigen Flächen stark ange-

stiegen ist, muß die Wachstumsgeschwindigkeit der zusätzlichen Flächen abgefallen, konstant geblieben oder höchstens sehr viel schwächer gestiegen sein.

Eine mögliche Erklärung dieser Änderungen des Verhältnisses der in Frage kommenden Wachstumsgeschwindigkeiten beruht auf dem Gedanken, daß der Übergang zum gestörten Wachstum für verschiedene Flächenarten bei unterschiedlichen Versetzungsdichten erfolgen sollte. Zusätzlich muß allerdings noch die Annahme gemacht werden, daß sich die α_f-Werte bei kristallographisch verschiedenartigen Flächen etwas unterscheiden. Entsprechende Überlegungen sind in Kapitel X ausgeführt.

Zusammenfassend läßt sich zu den beobachteten Änderungen der Wachstumsform sagen, daß vor dem Übergang zum gestörten Wachstum nur die am langsamsten wachsende Fläche an der Wachstumsform auftritt, während nach dem Übergang weitere zur Gleichgewichtsform gehörende Flächen ausgebildet werden. Der Grund für diesen Unterschied ist darin zu sehen, daß sich im Stadium des ungestörten Wachstums die Wachstumsgeschwindigkeiten der Gleichgewichtsformflächen stärker unterscheiden, so daß nur die am langsamsten wachsende Fläche makroskopisch zur Ausbildung gelangt. Im Stadium des gestörten Wachstums sind die Unterschiede geringer, da verschiedene Einzelheiten des Flächenwachstums, wie z.B. der Abstand der Wachstumsstufen, keine geschwindigkeitsbestimmende Rolle mehr spielen. Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Gleichgewichtsformflächen heben sich jedoch nach wie vor von denen der restlichen Flächenbereiche ab, da die Konzentration der Halbkristallagen hier wesentlich geringer ist, wodurch ein kleinerer Kondensationskoeffizient bewirkt wird. Deshalb treten auch jetzt an der Wachstumsform nur die Gleichgewichtsformflächen auf.

T e i l C

Anhang

VIII. Angaben zur Herstellung der Arsenolith-Versuchsröhrchen

1) Herstellungsgang

Da beim Urotropin beobachtet worden war, daß die Bedingungen bei der Herstellung der Versuchsröhrchen einen großen Einfluß auf die Wachstumseigenschaften der in diesen Röhrchen gezüchteten Kristalle haben - vor allem auf die zur Keimbildung notwendige Übersättigung und auf die Wachstumsform - wurde auch beim Arsenolith der Herstellungsgang variiert. Die Herstellung erfolgte hier nach zwei Methoden:

a) Bei der ersten Methode wurde käufliches Arsentrioxyd[1] direkt als Ausgangssubstanz verwendet. Das Arsentrioxyd wurde in einem Sublimationsgang bei 180° gegen 150° in das Versuchsröhrchen einsublimiert. Die Sublimation erfolgte bei laufender Hochvakuumpumpe. Nach Beendigung der Sublimation wurde das Röhrchen unter Hochvakuum abgezogen.

b) Bei der zweiten Methode wurde das käufliche Arsentrioxyd zunächst in einem Glasrohr von 1 m Länge und 3 cm Ø bei 180° gegen 130° vorsublimiert. Die mittlere Fraktion wurde herausgeschnitten und als Ausgangssubstanz für den eigentlichen Sublimationsgang verwendet.

Die Einsublimation in das Versuchsröhrchen erfolgte anschließend in mehreren Teilschritten (vgl. Abb. 32). Während der gesamten Sublimationsdauer von ca. drei Tagen wurde das Hochvakuum nicht unterbrochen. Das erschien wesentlich, da die Einflüsse adsorbierter Fremdstoffe weitgehend ausgeschaltet werden sollten. Dies ist aber nur möglich, wenn zwischen den Sublimationsgängen das Sublimat nicht erneut mit der Atmosphärenluft in Berührung kommt.

---

[1] p. a. Substanz von Merck

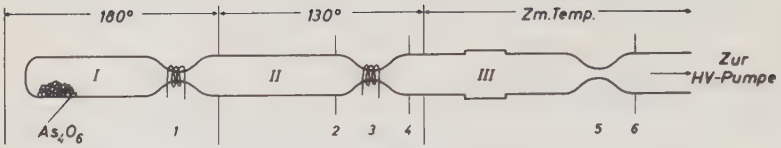


Abb. 32

Im einzelnen ging die Sublimation so vor sich, daß zunächst Teil II und III 4 Stunden bei 350° ausgeheizt wurden. Dann erfolgte der in Abb. 32 skizzierte Sublimationsschritt. Die Abschmelzstellen 1 und 3 wurden dabei durch zusätzliche Heizwicklungen auf 180° gehalten, um eine Kondensation an diesen Stellen zu verhindern. Nachdem 2/3 der Substanz übergegangen waren, wurde Teil I bei 1 abgezogen. Etwa die Hälfte der übergegangenen Menge schied sich in II als glasklare Kristalle ab, während der Rest sich rechts von 4 feinkristallin niederschlug. Jetzt wurde Teil III, das eigentliche Versuchsröhrchen, erneut 4 Stunden bei 350° ausgeheizt. Danach erfolgte die Sublimation von II nach III unter den gleichen Bedingungen wie beim ersten Sublimationsschritt. Die Zusatzheizungen befanden sich diesmal bei 3 und 5. Anschließend wurde Teil II bei 3 abgezogen. In einem weiteren Arbeitsgang wurde die in III befindliche Substanz in die linke Abschmelzstelle umsublimiert. Jetzt wurde Teil III rechts von 4 erneut ausgeheizt. Der Teil links von 4, der die Substanz enthielt, wurde dabei auf 150° gehalten, um auch hier einen teilweisen Ausheizeffekt zu erzielen. Dadurch gingen allerdings etwa 30% der Substanz verloren. Abschließend wurde dann Teil III bei 6 abgezogen.

2) Beobachtung eines gespinstartigen Rückstandes

Bei der Herstellung der Versuchsröhrchen wurde in einigen Fällen ein eigenartiger Sublimationsrückstand beobachtet.

An der Stelle, an der sich die Ausganssubstanz befunden hatte, blieb ein außerordentlich lockeres Haufwerk gespinstartiger Häutchen zurück, das teilweise noch die Konturen der ehemaligen Kriställchen erkennen ließ. Dieses Gespinst konnte bei den angewendeten Sublimationstemperaturen auch innerhalb längerer Zeiten (zum Teil bis zu einer Woche) nicht zum Abdampfen gebracht werden. Der Rückstand muß also einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck als Arsenolith besitzen.

Beobachtungen eines solchen Gespinstes sind schon verschiedentlich mitgeteilt worden (Stranski 1952; Wolff, Schönewald und Stranski 1954; Zoll 1955). Danach sollte selbst bei reinstem und durch mehrmalige Sublimation fraktioniertem Arsenolith bei erneuter Sublimation stets wieder ein Rückstand auftreten. Das Gespinst selbst wurde als Netzwerk claudetitartiger Fehlbindungen gedeutet.

Die bei den vorliegenden Versuchen gemachte Beobachtung, daß ein gespinstartiger Rückstand nur gelegentlich auftrat, gab Veranlassung, die Bedingungen für die Bildung des Gespinstes näher zu untersuchen. Dabei wurde folgendes Ergebnis erhalten: Wird das Sublimat einer vorausgegangenen Sublimation unter Hochvakuum aufbewahrt und direkt für eine neue Sublimation verwendet, so wird keinerlei Rückstand beobachtet. Ein Rückstand tritt auch dann nicht auf, wenn das Sublimat beim Einfüllen in ein neues Sublimationsrohr nur kurzzeitig mit der Außenluft in Berührung kommt. Bleibt jedoch die umgefüllte Substanz vor einer Sublimation längere Zeit unter Normaldruck, so beobachtet man den gespinstartigen Rückstand. Die Gespinstmenge ist verhältnismäßig groß, wenn zusätzlich Feuchtigkeit in das Rohr gelangt, etwa beim Zuschmelzen des Rohres oder bei der Anwesenheit von angefeuchteter Glaswolle, wie in einem Kontrollversuch festgestellt wurde.

Danach ist für die Bildung des Gespinstes die Anwesenheit von Wasser unbedingt erforderlich. Über die Natur des Gespinstes kann aus den vorliegenden Beobachtungen nur wenig ausgesagt werden. Die Tatsache, daß sich der Rückstand bei mehrstündigem Ausheizen auf 400°C zum größten Teil verflüchtigen läßt, spricht für die Annahme, daß er aus einer claudetitartigen Substanz besteht, die sich eventuell erst wäh-

rend des Aufheizens bzw. während des ersten Teiles der Sublimation bildet.

IX. Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit

1) Berechnung beim Urotropin

Wie bereits in Kap. IV ausgeführt wurde, ist eine vollständige Berechnung von WG_I und WG_{II} nach (11a) und (13a) nicht möglich, da zur Zeit kein befriedigender Ansatz für die in (11a) und (13a) auftretenden Faktoren ß und c_o bekannt ist. Entnimmt man jedoch $ß \cdot c_o$ den gemessenen WG_f'-Werten, so läßt sich die weitere Berechnung von WG_I entsprechend (11a) durchführen.

Das Produkt $ß \cdot c_o$, das mit dem Kondensationskoeffizienten des gestörten Wachstums α_f identisch ist, erhält man aus WG_f' nach

$$ß \cdot c_o = \alpha_f = \frac{WG_f'}{WG_{St}}$$

wobei für WG_{St} gilt:

$$WG_{St} = v_o \Delta \dot{N} = d_o \, f_o \, \Delta \dot{N}$$

$\Delta \dot{N}$ wird nach

$$\Delta \dot{N} = \dot{N}_T - \dot{N}_T = \frac{N_L}{\sqrt{2 \pi M R}} \left(\frac{p_2}{\sqrt{T_2}} - \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} \right) \approx \frac{N_L \Delta p}{\sqrt{2 \pi MRT}}$$

berechnet. Hierin ist N_L die Loschmidtsche Zahl, M das Molekulargewicht und R die allgemeine Gaskonstante. Die p- bzw. Δp-Werte werden aus der entsprechenden Dampfdruckgleichung gewonnen. Beim Urotropin wurden folgende Werte verwendet:

$d_{o_{OH}} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \, a_o = 4{,}96$ Å $a_o = 7{,}02$ Å (Nowacki 1945)

$f_{o_{OH}} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \, a_o^2 = 34{,}8$ Å $M = 140{,}13$

$\log p = - \frac{3937}{T} + 10{,}01$ (Klipping 1954)

Die erhaltenen $\Delta \dot{N}$-Werte sind in Spalte 2 der Tabelle 7 aufgeführt. Die daraus berechneten WG_{St}-Werte und die durch Vergleich mit den gemessenen WG_f,- erhaltenen α_f-Werte sind in den Spalten 4, 5 und 6 angegeben.

Von den zur Ermittlung von WG_I verbleibenden Größen ist der Netzebenenabstand d_o bereits angeführt worden, und $\dot{N}$ ist wieder wie oben zu berechnen (vgl. Spalte 3 Tabelle 7).

Die spezifische freie Randenergie ϱ läßt sich aus den Abtrennarbeiten berechnen (Stranski und Kaischew 1931; Stranski 1936). Den Absolutwert kann man näherungsweise aus der molaren Verdampfungswärme Λ unter Verwendung der folgenden Beziehung für die Abtrennarbeit aus der Halbkristallage $\varphi_{1/2}$ bestimmen:

$$\varphi_{1/2} = \frac{\Lambda}{N_L} = 4\varphi_1 + 3\varphi_2 \qquad (47)$$

Dabei sind allerdings bestimmte Voraussetzungen über die Reichweite der Bindungskräfte zu machen[1].

Für die Randrichtung [111] auf der (011)-Fläche beim Urotropin erhält man

$$_{[111]}\varrho_{(011)} = \frac{1}{2r_1}(1\varphi_1 + 1\varphi_2) = 6{,}6\cdot10^{-14} \text{ cal/cm}.$$

Bei der Wirkung 1. und 2.nächster Nachbarn kommt auch noch [001] als stabile Randrichtung in Frage:

$$_{[001]}\varrho_{(011)} = \frac{1}{2r_2}(2\varphi_1 + 0\varphi_2) = 8{,}1\cdot10^{-14} \text{ cal/cm}.$$

Für die Berechnung wurde der niedrigere Wert benutzt, weil angenommen wurde, daß sich auf der Fläche vorwiegend Ränder mit den geringsten ϱ -Werten ausbilden werden.

Der mittlere Diffusionsweg x_s läßt sich aus den Gitterdaten nach (19) berechnen. φ_{Sattel} wurde dabei nach der von

---

1) Beim Urotropin wurden nur Bindungskräfte berücksichtigt, die nicht weiter als die 2.nächsten Nachbarn entfernt sind.

Tabelle 7 zur Berechnung von WG_I

Substanz	1 T	2 $\Delta\dot{N}$	3 $\dot{N}$	4 WG_{St}	5 $WG_{f'}$	6 α_f	7 x_s	x_s/r_1
Urotropin	50°	$8{,}17\cdot10^{16}$	$1{,}11\cdot10^{18}$	0,568	0,13	0,24	$6{,}02\cdot10^{-5}$	990
	70°	$4{,}07\cdot10^{17}$	$5{,}54\cdot10^{18}$	2,53	0,40	0,16	$4{,}03\cdot10^{-5}$	662
	90°	$1{,}51\cdot10^{18}$	$2{,}31\cdot10^{19}$	9,38	0,71	0,076	$2{,}82\cdot10^{-5}$	463
Arsenolith	150°	$2{,}21\cdot10^{17}$	$3{,}31\cdot10^{18}$	1,35	(0,13)	(0,096)	$4{,}82\cdot10^{-5}$	619
	180°	$1{,}34\cdot10^{18}$	$2{,}28\cdot10^{19}$	8,18	0,56	0,066	$3{,}71\cdot10^{-5}$	474
	210°	$6{,}35\cdot10^{18}$	$1{,}23\cdot10^{20}$	38,8	(1,54)	(0,049)	$2{,}10\cdot10^{-5}$	270

ΔT in $[°C]$; $\Delta\dot{N}$ und $\dot{N}$ in $[sec^{-1}cm^{-2}]$; x_s in $[cm]$; WG in $[mm/h]$; $\Delta\dot{N}$, WG_{St} und $WG_{f'}$ gelten für $\Delta T = 1°$

Volmer (1939) angegebenen Methode ermittelt (vgl. auch Drechsler 1954). Abweichend von Volmer wurden jedoch die Voraussetzungen über die Reichweite der Bindungskräfte etwas anders gewählt[1)]. Diese Berechnungsmethode sollte für ein relativ dichtgepacktes Gitter wie das kubisch raumzentrierte noch zulässig sein. Die für Urotropin erhaltenen x_s-Werte sind in Spalte 7 der Tabelle 7 aufgeführt.

Damit sind die zur Berechnung von WG_I nach (11a) notwendigen Größen vorhanden. Die erhaltenen Werte sind in Spalte 2 der Tabelle 8 aufgeführt. In den Spalten 3 und 4 sind die nach (29) korrigierten Werte den gemessenen WG_n-Werten gegenübergestellt.

Tabelle 8 Gemessene und berechnete Wachstumsgeschwindigkeiten für $\Delta T = 1^o$

Substanz	1 T	2 WG_I	3 $(WG_I)'_b$	4 WG_n
Urotropin	50°	0,54	0,090	0,027
	70°	1,01	0,17	0,11
	90°	1,23	0,21	0,23
Arsenolith	150°	0,49	0,081	0,014
	180°	1,12	0,22	0,11
	210°	2,16	0,36	0,31

T in [°C]; WG in [mm/h]

2) Berechnung beim Arsenolith

Zur Berechnung von WG_I im Falle des Arsenoliths wurde in gleicher Weise wie beim Urotropin vorgegangen. Folgende

1) vgl. Anmerkung zwei Seiten vorher

Werte wurden benutzt:

$d_{o_{111}} = \frac{1}{3}\sqrt{3}\, a_o = 6{,}40$ Å $a_o = 11{,}08$ Å (Bozorth 1923)

$f_{o_{111}} = \frac{1}{3}\sqrt{3}\, a_o^2 = 26{,}6$ Å $M = 395{,}64$

$\log p = -\frac{5451{,}8}{T} + 11{,}468$ (Karutz 1957)

Die erhaltenen $\Delta\dot{N}$-Werte und die daraus ermittelten WG_{St}-Werte sowie die mit Hilfe von WG_f' ermittelten α_f-Werte sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Beim Arsenolith hat auf der (111)-Fläche die [011]-Richtung den geringsten ϱ-Wert[1].

$$\varrho_{[011]\,(111)} = \frac{1}{2r_2}\,(1\varphi_1 + 4\varphi_2 + 3\varphi_3) = 1{,}4\cdot 10^{-13} \text{ cal/cm}$$

Der mittlere Diffusionsweg x_s wurde wieder nach (19) bestimmt. Gegen eine Ermittlung von φ_{Sattel} aus den einzelnen Abtrennarbeiten lassen sich jedoch in diesem Fall starke Bedenken geltend machen, da das Diamantgitter des Arsenoliths ein relativ lose gepacktes Gitter darstellt. Die in Spalte 7 der Tabelle 7 angegebenen x_s-Werte sind lediglich als Richtwerte zu betrachten. Dementsprechend sind auch die WG_I- bzw. $(WG_I)_b'$-Werte (Tabelle 8) unsicher.

---

1) Beim Arsenolith wurde die Wirkung 1., 2. und 3.nächster Nachbarn berücksichtigt.

X. Zur Deutung der beobachteten Änderungen der Wachstumsform

Ausgehend von der im IV. Kapitel wiedergegebenen Vorstellung des Überganges vom ungestörten zum gestörten Wachstum wird zunächst gezeigt, daß auf kristallographisch verschiedenen Flächen der Übergang zum gestörten Wachstum bei einer unterschiedlichen Versetzungsdichte erfolgt. Mit diesem Ergebnis und der plausiblen Annahme, daß die WG_f-Werte für verschiedene Flächenarten ebenfalls verschieden sind, werden sodann am Beispiel des Urotropins die beobachteten Änderungen der Wachstumsform diskutiert.

1) Versetzungsdichte und gestörtes Wachstum auf kristallographisch verschiedenen Flächen

Das gestörte Wachstum einer Fläche erfolgt, wenn zumindest für einige gleichsinnige Schraubenversetzungen der Abstand kleiner als $2\pi r_k$ wird. Um zu einer Abschätzung der Versetzungsdichte[1)] zu kommen, die dazu notwendig ist, werden folgende vereinfachende Annahmen gemacht: Die Versetzungsdichte sei auf kristallographisch verschiedenen Flächen annähernd gleich groß und nehme beim Wachstum des Kristalles stetig zu. Die Verteilung der Versetzungen sei statistisch. Für den mittleren Abstand der Versetzungen $\overline{l_v}$ läßt sich dann ansetzen:

$$\overline{l_v} = \frac{\text{const}}{\sqrt{N_v}} \quad , \tag{48}$$

wobei N_v die Versetzungsdichte, d.h. die Anzahl der Durch-

---

1) Im Folgenden werden wieder nur Schraubenversetzungen berücksichtigt.

stoßpunkte von Schraubenversetzungen pro cm^2 bedeutet. Das gestörte Wachstum sollte einsetzen, wenn $\overline{l_v} \approx 2\pi r_k$ ist bzw. kleiner wird. Setzt man für r_k die Thomson-Gibbssche Gleichung in der zweidimensionalen Form ein, so erhält man für diesen Grenzwert:

$$\overline{l_v}^* = \frac{2\pi\varrho f_o}{KT \ln (p_\infty/p_\infty)} \quad . \quad ^{1)} \qquad (49)$$

Mit (48) und (49) erhält man dann für das Verhältnis der Versetzungsdichten, bei denen das gestörte Wachstum beginnen sollte, im Falle des Urotropins:

$$\frac{N^*_{v\,001}}{N^*_{v\,011}} = \frac{(\overline{l_v}^*)^2_{011}}{(\overline{l_v}^*)^2_{001}} = \frac{(\varrho_{011} \cdot f_{o\,011})^2}{(\varrho_{001} \cdot f_{o\,001})^2} = 7{,}3 \quad . \qquad (50)$$

Dabei sind die Werte

$\varrho_{011} = 6{,}6 \cdot 10^{-14}$ cal/cm $\qquad \varrho_{001} = 1{,}71 \cdot 10^{-14}$ cal/cm

$f_{o\,011} = 0{,}707\ a_o^2$ $\qquad f_{o\,001} = 1{,}0\ a_o^2$

$a_o = 7{,}02$ Å

verwendet worden.

Demnach sollte ein gestörtes Wachstum auf {001} erst beginnen können, wenn die Versetzungsdichte gegenüber dem Beginn des gestörten Wachstums auf {011} um fast eine Zehnerpotenz weiter gestiegen ist.

Bei einer genaueren Behandlung müßte berücksichtigt werden, daß die Versetzungsdichte auf den verschiedenen Flächenarten nicht den gleichen Wert zu haben braucht. Ferner stellt die Verwendung des mittleren Abstandes der Versetzungen eine starke Vereinfachung dar. Entscheidend für die Wachstumsgeschwindigkeit ist nicht der mittlere Abstand, sondern die aktivste Gruppe von Versetzungen auf der ganzen

---

1) Der Index * soll angeben, daß sich $\overline{l_v}$ und N_v in (49) und (50) auf den Grenzfall $\overline{l_v} = 2\pi r_k$ beziehen.

Fläche, d.h. die Gruppe, die die höchste Zahl gleichsinniger Versetzungen mit einem Abstand kleiner als $2\pi r_k$ besitzt. Eine Fläche mit sehr geringer Versetzungsdichte kann daher eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit haben als eine mit hoher Versetzungsdichte, wenn nur die Verteilung der Versetzungen entsprechend ungleichmäßig ist.

2) Zur Änderung der Wachstumsform

Mit Hilfe der im vorigen Abschnitt gewonnenen Abschätzung läßt sich nun der Vorgang der Änderung der Wachstumsform beschreiben. Im Folgenden wird nur das Auftreten von {001} neben {011} beim Urotropin besprochen. Für {211} und für das Auftreten von {011} neben {111} beim Arsenolith gilt Entsprechendes.

Zunächst wachsen die (011)-Flächen mit geringer Geschwindigkeit (ungestörtes Wachstum; Punkt a in Abb. 33). Die (001)-Flächen, die nur submikroskopisch vorgebildet sind, erscheinen nicht, da ihre Wachstumsgeschwindigkeit im Vergleich zu der der (011)-Flächen größer ist[1]. Sie würden erst erscheinen, wenn das Verhältnis $WG_{011}/WG_{001} = 1/2\sqrt{2}$ überschritten wird.

Nimmt die Versetzungsdichte im Laufe des Wachstums zu, so erfolgt, wenn $\overline{l_v} \approx 2\pi r_k$ geworden ist, der Übergang zum gestörten Wachstum. Dieser Übergang tritt für {011} bei geringerer Versetzungsdichte ein als für {001}. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird daher zunächst nur für {011} erhöht (a → c in Abb. 33). Das Verhältnis WG_{011}/WG_{001} wird aus

---

1) Nach (11) wird die Wachstumsgeschwindigkeit bei konstanter Übersättigung vor allem von x_s und ϱ beeinflußt. Auf {001} wird sowohl x_s als auch ϱ geringer sein als auf {011}. Die Adsorption wird sich jedoch auf ϱ_{001} stärker auswirken als auf ϱ_{011}. Außerdem wird α_f für {001} größer sein. Es ist daher auch theoretisch anzunehmen, daß $WG_{001} > WG_{011}$ ist. Abschätzungen liegen bisher jedoch nicht vor.

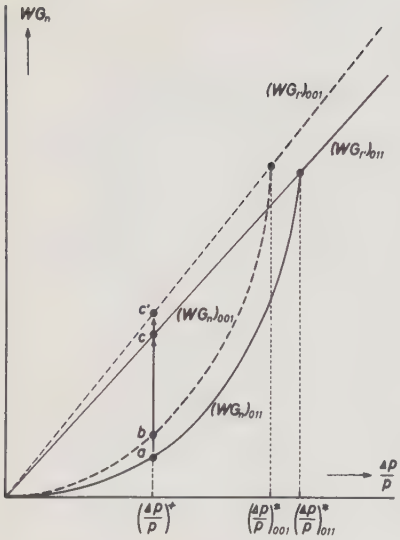


Abb. 33 (c-Röhrchen)

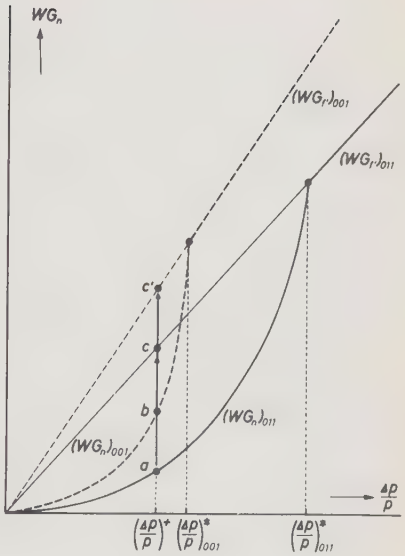


Abb. 34 (b-Röhrchen)

diesem Grunde sehr stark vergrößert. Infolgedessen treten die (001)-Flächen an der Wachstumsform auf. Ihr Flächeninhalt nimmt zunächst relativ rasch an Größe zu. Später findet auch auf den (001)-Flächen ein Übergang zu gestörtem Wachstum statt (c)). Dadurch wird das Verhältnis WG_{011}/WG_{001} zwar wieder verringert. Es bleibt aber immer noch größer als der oben angegebene Grenzwert.

Mit der entwickelten Vorstellung läßt sich auch die Übersättigungsabhängigkeit der Änderung der Wachstumsform erklären. Bei hohen Übersättigungen, bei denen {011} noch nach dem quadratischen Wachstumsgesetz wächst, haben die (001)-Flächen bereits die höhere, dem linearen Wachstumsgesetz gehorchende Wachstumsgeschwindigkeit erreicht. Auch bei einem Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit auf {011} bleibt WG_{011} immer unter WG_{001}. Dementsprechend bilden sich hier (001)-Flächen nicht mehr aus, und vorhandene (001)-Flächen nehmen im Flächeninhalt sogar ab.

Zur Deutung des Verhaltens der b-Röhrchen wird angenommen, daß hier die Kurven für die Wachstumsgeschwindigkeit gestörter Flächen stärker divergieren, daß sich also die entsprechenden α_f-Werte stärker unterscheiden. Ferner wird die Erniedrigung von ϱ_{001} stärker sein. Deshalb sollte das Verhältnis WG_{011}/WG_{001}, wenn {011} und {001} gestört wachsen, kleiner oder gleich dem Grenzwert sein. Demzufolge werden die zusätzlichen Flächen nicht so groß ausgebildet werden oder werden später wieder kleiner. Die charakteristische Übersättigung für {001} ist hier zu noch kleineren Übersättigungen hin verschoben, so daß in diesem Falle die (001)-Flächen nur bei relativ geringen Übersättigungen erscheinen.

Zur Erklärung des Verhaltens der a-Röhrchen wird angenommen, daß hier ϱ_{001} noch stärker verringert ist (stärkerer Fremdstoffgehalt), so daß die charakteristische Übersättigung für {001} zu sehr kleinen Übersättigungen hin verschoben ist. Wahrscheinlich sind auch die α_f-Werte noch stärker verschieden als bei den b-Röhrchen. {001} tritt deshalb beim Wachstum praktisch überhaupt nicht auf.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Flächen von Hexamethylentetramin- und Arsenolith-Kristallen bei der Kondensation aus dem Dampf untersucht. Beim Hexamethylentetramin (= Urotropin) erfolgten die Messungen an (011)-Flächen bei 50°, 70° und 90°C und Temperaturdifferenzen zwischen 0,05 und 5°. Beim Arsenolith wurde das Wachstum von (111)-Flächen bei 150°, 180° und 210°C und Temperaturdifferenzen zwischen 0,03 und 3° verfolgt.

Bei beiden Substanzen können beim Wachstum mit konstanter Übersättigung zwei Wachstumsstadien unterschieden werden. Zunächst wachsen die Flächen mit geringerer Geschwindigkeit (ungestörtes Wachstum). Durch einen charakteristischen, irreversiblen Übergang erst einer, dann der übrigen Flächen zu einem Wachstum mit erhöhter Geschwindigkeit wird ein zweites Stadium eingeleitet (gestörtes Wachstum). Der Beginn des gestörten Wachstums ist regelmäßig mit der Ausbildung gröberer, makroskopisch sichtbarer Fehler auf den Flächen sowie mit einer Änderung der Wachstumsform verbunden.

Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung unterscheidet sich in beiden Wachstumsstadien. Für ungestört wachsende Flächen wird eine Abhängigkeit vom Quadrat der Übersättigung gefunden, während für die gestört wachsenden Flächen ein annähernd linearer Zusammenhang gilt.

Die für die ungestört wachsenden Flächen beobachtete Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit vom Quadrat der Übersättigung läßt sich nach den bisherigen theoretischen Ansätzen für das Realkristallwachstum als oberflächendiffusionsgesteuerter Vorgang deuten. Der für die gestört wachsenden Flächen gefundene lineare Zusammenhang kann entsprechend als stoßzahlabhängiges Wachstum erklärt werden. Die Beobachtung beider Wachstumsmechanismen im gleichen Übersättigungsbereich stellt eine Erweiterung der bisherigen Anschauungen dar, nach denen die beiden Wachstumsarten bei einer charakteristischen Übersättigung ineinander übergehen

sollten. Eine Deutung ist unter der Annahme einer stetigen Erhöhung der Versetzungsdichte möglich.

Die Wachstumsform ist in beiden Wachstumsstadien unterschiedlich. Beim ungestörten Wachstum wird bei beiden Substanzen die Wachstumsform nur durch eine Flächenart gebildet ({011} beim Urotropin, {111} beim Arsenolith). Nach dem Übergang zum gestörten Wachstum treten weitere Gleichgewichtsformflächen an der Wachstumsform auf ({001} + {211} beim Urotropin und {011} beim Arsenolith). Im Fall des Urotropins ist das Auftreten der zusätzlichen Flächen noch von den Herstellungsbedingungen der Versuchsröhrchen abhängig. Eine Deutung der beobachteten Änderungen der Wachstumsform wird versucht.

Zusammenstellung der benutzten Symbole

a	geometrischer Faktor
a_o	Gitterkonstante
$A_{k'}$	zweidimensionale Keimbildungsarbeit
A_H	Arbeit zur Bildung einer Halbkristallage
α	Gesamtkondensationskoeffizient ($\alpha = \alpha_f \cdot \alpha'$)
α_f	Kondensationskoeffizient gestörter Flächen ($\alpha_f = ß \cdot c_o$)
α'	zusätzlicher Kondensationskoeffizient ungestörter Flächen
b	Anzahl der Netzebenen in einer Wachstumsschicht
c	Konzentration
c_o	partieller Kondensationskoeffizient (berücksichtigt die Diffusion entlang der Stufe)
$ß$	partieller Kondensationskoeffizient (berücksichtigt die Hemmung beim Einbau in die Halbkristallage)
d	Höhe einer Wachstumsschicht
d_o	Netzebenenabstand
D_F	Diffusionskoeffizient der Oberflächenwanderung
ε	Zahl der gleichsinnigen Versetzungen mit einem gegenseitigen Abstand $< 2\pi r_k$
f_o	Flächenbedarf eines Bausteines in der Netzebene
F_{hkl}	Flächeninhalt der gleichindizierten Flächen an einem Kristall
$\varphi_{\frac{1}{2}}$	Abtrennarbeit eines Bausteines aus der Halbkristallage
$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$	Abtrennarbeit eines Bausteines von einem 1., 2. oder 3.nächsten Nachbarn
φ_{ad}	Abtrennarbeit eines Bausteines aus der Adsorptionslage über der Fläche

φ_{Sattel}	Abtrennarbeit eines Bausteines aus der Sattellage (bei der Oberflächenwanderung zwischen ad-Plätzen)
$\overline{\varphi}_h$	mittlere Abtrennarbeit eines Bausteines aus einer Netzebene des Keimes
$\overline{\varphi}_h$	mittlere Abtrennarbeit eines Bausteines aus einer Randreihe des zweidimensionalen Keimes
h	Zentraldistanz einer Fläche am Keim
h'	Zentraldistanz einer Kante beim zweidimensionalen Keim
H	Häufigkeitsfaktor
J'	Häufigkeit der Bildung zweidimensionaler Keime
k	Boltzmannsche Konstante
K	Geschwindigkeitskonstante
l	Durchmesser des Kristalles (Abstand gegenüberliegender paralleler Flächen)
l_v	Abstand von Schraubenversetzungen
λ	molare Verdampfungswärme
M	Molekulargewicht
$\dot{N}$	Zahl der Bausteine, die pro Zeiteinheit auf die Flächeneinheit auftreffen
N_v	Versetzungsdichte (Zahl der Durchstoßpunkte pro Flächeneinheit)
ν	Gitterfrequenz
p_∞	Dampfdruck eines hinreichend großen Kristalles
p_h	Dampfdruck eines Kriställchens mit der Zentraldistanz h
ψ	Aktivierungsenergie
$\frac{\Delta p}{p}$	relative Übersättigung
$(\frac{\Delta p}{p})_{Kr}$	kritische Übersättigung (für die J' = 1 wird)
$(\frac{\Delta p}{p})^*$	charakteristische Übersättigung für den Übergang vom quadratischen zum linearen Ansatz
r	Abstand der Bausteine im Gitter

r_k	Radius des zweidimensionalen Keimes (Näherung für h_k)
ϱ	spezifische freie Randenergie
s	Abstand der Wachstumsstufen
s_h	Abstand der Halbkristallagen in einer Stufe
σ	spezifische freie Oberflächenenergie
T	Temperatur
τ	Relaxationszeit (Zeit, nach der an der Halbkristallage die Übersättigung Null wiederhergestellt ist)
τ_F	Verweilzeit eines Bausteines auf der Fläche bis zur Wiederverdampfung
$\dot{u}$	Zahl der Wachstumsschichten, die pro Zeiteinheit einen Punkt passieren
v_o	Volumenbedarf eines Bausteines im Gitter
WG	Wachstumsgeschwindigkeit
WG_n	Wachstumsgeschwindigkeit für den Fall des ungestörten Wachstums
WG_f	Wachstumsgeschwindigkeit für den Fall des gestörten Wachstums
WG_I	Wachstumsgeschwindigkeit nach dem quadratischen Ansatz
WG_{II}	Wachstumsgeschwindigkeit nach dem linearen Ansatz
WG_{St}	Wachstumsgeschwindigkeit entsprechend der gaskinetischen Stoßzahl
w	Fortschreitgeschwindigkeit einer Wachstumsstufe auf der Fläche
x_e	mittlerer Diffusionsweg an der Wachstumsstufe
x_s	mittlerer Diffusionsweg auf der Fläche

Literaturverzeichnis

Almin,K.E. u. A.Westgren, Ark.Kem.,Mineralog.Geol.Ser.B 15, 1 (1942)

Andresen,A.F., Acta Crystallogr. 10, 107 (1957)

Artemiew,D.N., Z.Kristallogr. 48, 417 (1911)

Baumhauer,H., Z.Kristallogr. 38, 628 (1904)

Booth,A.H. u. H.E.Buckley, Nature 169, 367 (1952)

Bozorth,R.M., J.Americ.chem.Soc. 45, 1621 (1923)

Bradley,R.S. u. T.Drury, Trans.Faraday Soc. 55, 1848 (1959)

Brandes,H., Z.physikal.Chem.A. 126, 196 (1927)

Bravais,A., Etudes Cristallographiques (Paris 1866)

Brill,R., H.G.Grimm, C.Hermann u. Cl.Peters, AnnPhysik 5.Folge 34, 393 (1939)

Bunn,C.W., Disc.Faraday Soc. 5, 132 (1949)

Burton,W.K., N.Cabrera u. F.C.Frank, Nature 163, 398 (1949)

Burton,W.K., N.Cabrera u. F.C.Frank, Philos.Trans.Roy.Soc. London,Ser.A. 243, 299 (1951)

Curie,P., Bull.Soc.Mineralog.de France 8, 145 (1885)

Danilow,W.I. u. W.I.Malkin, J.physik.Chem.,UdSSR 28, 1837 (1954)

Dash,W.C., J.appl.Physics 29, 736 (1958)

Dekeyser,W. u. S.Amelinckx, Les Dislocations et la croissance des cristaux (Paris 1955)

Dickinson,R.G. u. A.L.Raymond, J.Americ.chem.Soc. 45, 22 (1923)

Dittmar,W. u. K.Neumann, Z.Elektrochem. 63, 737 (1959)

Donnay,J.D.H. u. D.Harker, Amer.Mineralogist 22, 446 (1937)

Drechsler,M., Z.Elektrochem. 58, 327 (1954)

Drechsler,M. u. R.Vanselow, Z.Kristallogr. 107, 161 (1956)

Erdey-Gruz,T., Naturw. 21, 799 (1933)

v.Fedorow,E., Z.Kristallogr. 50, 513 (1912)

v.Fedorow,E., Das Kristallreich (Leningrad 1920)

Forty,A.J., Advances in Physics 3, 1 (1954)

Frank,F.C., Discuss.Faraday Soc. 5, 48 (1949)

Friedel,G., Bull.Soc.franc.Mineralog. 30, 326 (1907)

Gibbs,J.W., Trans.of the Connecticut Acad. 3 (1875-1878) wiederabgedruckt in: The collectued Works of J.W.Gibbs (New Haven 1948)

Goldschmidt,V., Z.Kristallogr. 28, 1 (1897)

Griffin,L.J., Philos.Mag. 41, 196 (1950)

Groth,P., Chemische Kristallographie Teil I (S.99) (Leipzig 1906)

Hartman,P. u. W.G.Perdok, Acta crystallogr. 8, 49 (1955)

Haward,R.N., Trans.Faraday Soc. 35, 1401 (1939)

Heyer,H., Diplomarbeit F.U. Berlin (1955)

Hille,M., H.Rau u. J.Schlipf, Z.Elektrochem. 63, 283 (1959)

Hirth,J.P. u. G.M.Pound, J.physic.Chemistry 64, 619 (1960)

Honigmann,B., E.W.Müller u. I.N.Stranski, Z.physik.Chem. 196, 6 (1950)

Honigmann,B. u. I.N.Stranski, Z.Elektrochem. 56, 338 (1952)

Honigmann,B., Z.Elektrochem. 58, 322 (1954)

Honigmann,B. u. H.Heyer, Z.Kristallogr. 106, 199 (1955)

Honigmann,B. u. H.Heyer, Z.Elektrochem. 61, 74 (1957)

Honigmann,B., Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen (Darmstadt 1958)

van Hook,A., Crystallisation (New York 1961)

Humphreys-Owen,S.P.F., Discuss.Faraday Soc. 5, 144 (1949)

Jäntsch,O., Z.Kristallogr. 108, 185 (1956/57)

Johnsen,A., Wachstum und Auflösung der Kristalle (Leipzig 1910)

Junghann,G., Poggendorfs Annal.d.Physik 151, 68 (1874)

Kaischew,R., L.Keremidtschiew u. I.N.Stranski, Z.Kristallk. 34, 201 (1942)

Kaischew,R., Jahresber.d.Uni.Sofia, physikal.math.Fak. 43, 99 (1946/47)

Kaischew,R., E.Budewski u. J.Malinowski, Comp.rend.Acad. bulg.Sci. 2, 29 (1949)

Kaischew,R. u. D.Nennow, Comp.rend.Acad.bulg.Sci. 12, 199 (1959)

Karutz,I., Dissertation T.U. Berlin (1957)

Keepin,G.R., J.appl.Physics 21, 260 (1950)

Kitchener,S.A. u. R.F.Strickland-Constable, Proc.Roy.Soc.A 245, 93 (1958)

Klija,M.O., Ber.Acad.Wiss.UdSSR 100, 259 (1955)

Klipping,G., Dissertation T.U. Berlin (1954)

Knacke,O. u. I.N.Stranski, Ergebn.exakt.Naturw. 26, 383 (1952)

Knacke,O. u. I.N.Stranski, Z.Elektrochem. 60, 816 (1956)

Korndorffer,A., H.Rahbeck u. F.S.A.Sultan, Phil.Mag. 43, 1301 (1952)

Kossel,W., Nachr.Ges.Wiss.Göttingen, Math.-physik.Kl. (1927) 135

Kossel,W., Leipziger Vorträge 1928 S.1

Lacmann,R., Z.Kristallogr. 112, 169 (1959)

Lacmann,R., Acta Crystallogr. 13, 606 (1960)

Lemmlein,G.G., Doklady Akad.Nauk SSSR 9, 1939 (1947)

Lemmlein,G.G. u. E.D.Dukova, Doklady Akad.Nauk SSSR 102, 77 (1955)

Lemmlein,G.G. u. E.D.Dukova, Kristallografia 1, 112 (1956)

Lemmlein,G.G., E.D.Dukova u. A.A.Chernov, Kristallografia 2, 428 (1957) (übersetzt in: Soviet Physics Cristallogr. 2, 426 (1957))

Michaels,A.S. u. A.R.Colville, J.physics.Chemistry 64, 13 (1960)

Malkin,W.I., J.physc.Chem.Akad.Wiss.UdSSR 28, 1966 (1954)

Morris,J.B. u. B.F.Strickland-Constable, Trans.Faraday Soc. 50, 1378 (1954)

Neuhaus,A., Z.Kristallogr. 68, 15 (1928)

Neumann,K., Naturwissenschaften 39, 107 (1952)

Neumann,K. u. F.Hock, Chem.Ber. 86, 1141 (1953)

Niggli,P., Geometrische Kristallographie des Diskontinuums (Leipzig 1919)

Niggli,P., Z.Kristallogr. 63, 49 (1926)

Nowacki,W., Helv.Chim.Acta 28, 1233 (1945)

McNutt,J.E. u. R.F.Mehl, Trans.amer.Soc.Metals 50, 1006 (1958)

Okkerse,B., Philips techn.Rdsch. 21, 335 (1959/60)

Parker,R.L. u. L.M.Kushner, J.chem.physics 35, 1345 (1961)

Plieth,K. u. I.N.Stranski, Z.Physik 156, 360 (1959)

Randall,M. u. T.Doody, J.physik.Chem. 43, 613 (1939)

Sakui,S., Sci.Pap.Inst.Physic.Chem.Res. (Tokio) 34, 1131 (1938)

Sears,G.W., J.chem.Physics 24, 868 (1956)

Schlipf,J., Z.Kristallogr. 107, 35 (1956)

Schomaker,V. u. P.A.Shaffer, J.amer.chem.Soc. 69, 1555 (1947)

Shaw,D. u. B.J.Mason, Philos.Mag. 46, 249 (1955)

Spangenberg,K., Z.Kristallogr. 61, 189 (1924/25)

Spangenberg,K. u. G.Nitschmann, Z.Kristallogr.A 102, 285 (1940)

Stein,B., Dissertation T.U. Berlin (1958)

Stranski,I.N., Z.physik.Chem. 136, 259 (1928)

Stranski,I.N. u. R.Kaischew, Z.Kristallogr. 78, 373 (1931)

Stranski,I.N. u. R.Kaischew, Z.physik.Chem.B. 26, 100, 114, 312 (1934)

Stranski,I.N. u. R.Kaischew, Ann.Physik 23, 330 (1935)

Stranski,I.N., Sitz.Ber.Wien Akad.Wiss., Math.-nat.Kl. Abt. IIb 145, 840 (1936)

Stranski,I.N. u. L.Krastanow, Sitz.Ber.Wien Akad.Wiss., Math-nat.Kl. Abt. IIb 146, 797 (1938)

Stranski,I.N., Z.Kristallogr. 105, 91 (1944)

Stranski,I.N. u. B.Honigmann, Naturwissenschaften 35, 156 (1948)

Stranski,I.N. u. B.Honigmann, Z.physik.Chem. 194, 180 (1950)

Stranski,I.N., K.Becker u. K.Plieth, Z.f.anorg.u.allgem.Chem. 266, 293 (1951)

Stranski,I.N., Proceed.of the intern.Symp.on the Reactivity of Solids Göteborg 1952

Stranski,I.N., Bull.soc.franc.Mineral.Crist. 79, 359 (1956)

Stranski,I.N. u. I.Karutz, Z.f.anorg.u.allgem.Chem. 292, 330 (1957)

Straumanis,M., Z.physik.Chem.B. 13, 316 (1931); B. 19, 63 (1932); B. 26, 246 (1934)

Straumanis,M. u. J.Sauka, Z.physik.Chem.B. 53, 320 (1943)

Verma,A.B., Crystal Growth and Dislocations (London 1953)

Volmer,M. u. I.Estermann, Z.Physik 7, 13 (1921)

Volmer,M. u. A.Weber, Z.physik.Chem. 119, 277 (1926)

Volmer,M. u. M.Marder, Z.physik.Chem.A. 154, 97 (1931)

Volmer,M. u. W.Schultze, Z.physik.Chem.A. 156, 1 (1931)

Volmer,M., Kinetik der Phasenbildung (Dresden und Leipzig 1939)

Wells,A.F., Philos.Mag. 37, 184, 217, 605 (1946)

Wolff,G., I.Schönewald u. I.N.Stranski, Z.Kristallogr. 106, 146 (1954)

Wolff,G.A., Enlarged Abstracts, Electronic Division 105th Electrochem.Soc.Meeting (1954) s.101

Wolff,G.A., Amer.Mineralogist 41, 60 (1956)

Wulff,G., Z.Kristallogr. 30, 309 (1898) und 34, 449 (1901)

Wyckoff,R.W.G. u. R.B.Corey, Z.Kristallogr. 89, 462 (1934)

Yamamoto,T., Sci.Pap.Inst.Physic.Chem.Res. (Tokio) 35, 228 (1938/39)

Zoll,I., Dissertation T.U. Berlin (1955)

Die vorliegende Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in der Abteilung von Prof. Dr. G. Borrmann ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. I.N. Stranski, möchte ich für das große Interesse, das er dem Fortgang der Arbeit entgegengebracht hat, meinen besonderen Dank aussprechen.

In gleicher Weise bin ich Herrn Prof. Dr. G. Borrmann für die gute Arbeitsmöglichkeit und zahlreiche Anregungen zu Dank verpflichtet.

Den Herren Dr. B. Honigmann und Dr. R. Lacmann gilt mein Dank für viele Diskussionen und Ratschläge, Frau H. Liepack für ihre Hilfe bei den Experimenten und der Anfertigung des Manuskriptes.

Dem Fritz-Haber-Institut und den ERP-Dienststellen der Stadt Berlin danke ich für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Lebenslauf

Am 28. Dezember 1927 wurde ich als Sohn des Grundstückverwalters Herrmann Heyer und seiner Ehefrau Elsa, geb. Marold, in Berlin geboren.

Von 1934 bis 1937 besuchte ich die Grundschule, von 1937 an die Schadowschule in Berlin-Zehlendorf. Nach Unterbrechung der Schulzeit durch Luftwaffenhelfereinsatz, Arbeits- und Wehrdienst und eine dreijährige russische Kriegsgefangenschaft, legte ich Ende 1948 an der Falk-Schule in Berlin das Abitur ab.

Zunächst war ich am damaligen Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem als Praktikant tätig. Im Herbst 1949 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Freien Universität in Berlin. 1952 bestand ich das Vordiplom, Ende 1955 das Diplomexamen. Die Diplomarbeit führte ich im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem aus. Im gleichen Institut habe ich auch die vorliegende Dissertation angefertigt.